Ueber die Komplexverbindungen des fünfwertigen Molybdäns

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin
von

Charlotte Nernst
aus Halle (Saale).

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1933.

Tag der Promotion: 14. Oktober 1933.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

509

Referenten:
Prof. Dr. A. Rosenheim,
Prof. Dr. W. Traube.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Vergleicht man die einzelnen Wertigkeitsstufen derjenigen Elemente des Periodischen Systems, die in vielen verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommen — vor allem also zahlreiche Elemente der Nebengruppen —, so ergibt sich im allgemeinen, daß mit steigender Wertigkeit die Elektropositivität der Ionen abnimmt und demgemäß die Elektronegativität wächst. Ein besonders gutes Beispiel hierfür ist bekanntlich das Mangan, das, zweiwertig dem Magnesium und dem zweiwertigen Eisen vergleichbar, durchaus kationische Eigenschaften hat, die beim dreiwertigen Element abnehmen, beim vierwertigen schon so abgeschwächt sind, daß das Element bereits amphoteren Charakter zeigt, während das sechs- und das siebenwertige Mangan ausgesprochen anionische Verbindungen in den Maganaten bzw. Permanganaten bildet.

Nicht viel anders verhält sich das Vanadium, das zweiwertig — ebenfalls dem Magnesium vergleichbar — kationisch auftritt, und dessen elektronegative Eigenschaften mit steigender Wertigkeit zunehmen, bis es in der fünfwertigen Stufe im wesentlichen ausgesprochen anionische Verbindungen bildet. Man könnte die Zahl dieser Beispiele noch vermehren; so zeigt auch z. B. das Chrom, ein Element der 6. Gruppe des Periodischen Systems ein ganz entsprechendes Verhalten, da es sowohl im zweiwertigen wie im dreiwertigen Zustande vor allem das Kation von Salzen bildet, während das sechswertige Chrom hauptsächlich als Säure auftritt. Die höheren Homologen des Chroms, das Molybdän und das Wolfram, verhalten sich in dieser Beziehung anders.

Schon das zweiwertige Molybdän ist nur in sehr geringem Maße befähigt, als Kation zu fungieren, und hieraus läßt es sich wohl erklären, daß das Molybdändichlorid $MoCl_2$ ebenso wie das entsprechende Bromid nur in trimerer Form als Mo_3Cl_6, wie schon C. W. Blomstrand[1]) nachgewiesen hat, komplexe Kationen der Zusammensetzung $(Mo_3Cl_4)^{II}$

[1]) C. W. Blomstrand: J. prakt. Chem. 77,96 (1859); 82,433 (1861).

bildet, während irgendwelche salzartigen Verbindungen des Kations Mo^{II} nicht bekannt sind. Die ausgesprochenen elektronegativen Eigenschaften des zweiwertigen Molybdäns zeigen sich auch darin, daß dieses komplexe Ion $(Mo_3Cl_4)^{II}$ auch in alkalischer Lösung amphoter als Anion auftreten kann.

Ganz ebenso wie das zweiwertige Molybdän verhält sich das zweiwertige Wolfram, das lediglich entsprechende Halogenverbindungen zu bilden imstande ist.

Diese Neigung des Molybdäns, als Anion aufzutreten, zeigt sich in demselben Maße beim dreiwertigen Element. Bekannt sind hier die auf pyrogenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen, die an und für sich offenbar im festen Zustande homöopolaren Charakter besitzen. Bringt man sie in saure Lösungen, so ist das dreiwertige Element analog dem Chrom außerordentlich leicht geneigt, komplexe Anionen zu bilden, von denen vor allem die Rhodanide der allgemeinen Zusammensetzung $R_3Mo(CNS)_6 \cdot x\,H_2O$ bekannt sind und in allen Eigenschaften den Rhodaniden des dreiwertigen Chroms entsprechen. Diese Analogie des dreiwertigen Molybdäns mit dem dreiwertigen Chrom zeigt sich auch darin, daß sie, wie neuerdings A. Rosenheim, G. Abel und R. Lewy[2]) gezeigt haben, mit Ammoniak und Aminen einige Metallamine zu bilden imstande sind, die auch einigen Chromverbindungen vollständig entsprechen. In den komplexen Verbindungen als komplexes Ion verhält sich mithin das dreiwertige Molybdän amphoter, ein kationisches Ion Mo^{III} dagegen ist nicht bekannt, außer in den Halogenverbindungen, die, wie eben gesagt, wahrscheinlich homöopolar sind.

Dasselbe, was hier für das dreiwertige Element ausgeführt worden ist, gilt auch für das vierwertige. Diese Wertigkeitsstufe ist in ihren Verbindungen wesentlich unbeständiger als die beiden bisher behandelten niederen Wertigkeiten. Auch hier sind bisher außer den auf pyrogenem Wege hergestellten Verbindungen, bei denen man ebenfalls wohl annehmen darf, daß sie homöopolar sind, nur die sehr beständigen komplexen Cyanide des Ions $(Mo(CN)_8)^{IV}$ und

[2]) A. Rosenheim, G. Abel und R. Lewy: Z. anorg. allg. Chem. 197, 189—211 (1931).

einige in ihrer Zusammensetzung noch nicht endgültig aufgeklärten Oxycyanide erforscht.

Uebergehen wir vorläufig das fünfwertige Molybdän, so ist bekannt, daß das sechswertige Element in seinen Sauerstoffverbindungen ebenso wie in den Oxyfluoriden lediglich als Anion auftritt, in denen es die zahlreichen Molybdate, Polymolybdate, Heteropolymolybdate und Fluoroxymolybdate bildet. Eine Ausnahme bildet auch hier nur das von O. Ruff und F. Eisner[3]) entdeckte interessante Molybdänhexafluorid MoF_6, das wahrscheinlich ebenfalls wie die entsprechenden Halogenverbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen homöopolar ist. Von wesentlichem Interesse für die Natur des Elementes ist es, daß entsprechende Verbindungen mit den anderen Halogenen bisher nicht gefunden werden konnten.

Das fünfwertige Molybdän ist in dieser Zusammenstellung übergangen worden, weil es als Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung eine etwas eingehendere Behandlung verlangt. Es wäre eigentlich zu erwarten, daß es in seinen Verbindungen, bei der Neigung des Molybdäns, als Anion aufzutreten, einen ausgesprochen anionischen Charakter zeigen würde, wenn man das Verhalten anderer ähnlicher Elemente berücksichtigt. Da das vierwertige Vanadium z. B. als Uebergang zu dem anionischen fünfwertigen Element in den Alkalivanadiniten als Anion auftritt, und auch das vierwertige Mangan Manganite — wenn auch unbeständigen Charakters — bildet, wäre es eigentlich zu erwarten, daß das fünfwertige Molybdän Molybdänite bilden sollte. Dies erschien um so wahrscheinlicher, als bei dem Analogon des Molybdäns, dem Wolfram, das fünfwertige Element wenigstens in den bekannten Wolframbronzen gemischt mit dem sechswertigen Element als ausgesprochenes Anion auftritt. Tatsächlich scheinen auch analog gemischte Verbindungen nach neueren Arbeiten zu existieren; so will G. Canneri[4]) durch Zusatz von Hydroxylaminlösungen zu den Lösungen von Alkalimolybdaten gelb bis rot gefärbte Verbindungen von komplexen Anionen erhalten haben, die neben sechswertigem auch fünfwertiges Molybdän enthalten sollen,

[3]) O. Ruff und F. Eisner: Ber. 38,742 (1905); 40,2926 (1907); O. Ruff: Z. angew. Chem. 20,1217 (1907).

[4]) G. Canneri: Gazz. chim. Ital. 57,872—80 (1927).

und ähnlich komplizierte, tief braun gefärbte Salze erhalten W. F. Jacob und W. Kozlowski[5]) durch Reduktion von Alkalimolybdaten mit Hydrazin. Es ist aber bisher noch nicht geglückt, einfache Molybdänite, etwa mit Alkalien, darzustellen. Daran ändert die Tatsache nichts, daß F. Mawrow und M. Nikolow[6]) aus Phosphormolybdänsäureverbindungen, die sie als violett und blau beschreiben, die also sicherlich neben sechswertigem niedrigerwertiges Molybdän enthalten müssen, durch Einwirkung von Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien amorphe, gelbrote Niederschläge erhalten haben wollen, die sie als Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns mit den Formeln $NH_4Mo_2O_5$, $NaMo_2O_5 \cdot 3\,H_2O$, $BaMo_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ usw. beschreiben. Diese Formulierungen sind, abgesehen davon, daß Barium und Natrium darin gleichwertig vertreten sind, unverständlich, wenn man in ihnen fünfwertiges Molybdän annimmt, und die in der Arbeit beschriebenen Niederschläge wie auch ihre Darstellungsmethode sprechen dagegen, daß hier reine chemische Verbindungen vorliegen. Sollten wirklich derartige Verbindungen existieren, so wäre die Voraussetzung die, daß das Oxyd oder das Hydroxyd des fünfwertigen Molybdäns mehr oder weniger in konzentrierten Alkalilösungen löslich wären, und dieser Nachweis ist bisher in keinem einzigen Fall geführt worden.

Am bequemsten darstellbar und am besten untersucht ist das auf pyrogenem Wege durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Molybdän darstellbare Pentachlorid $MoCl_5$. Dasselbe ist offenbar eine homöopolare Verbindung, die, in zahlreichen organischen Lösungsmitteln löslich, bei Gegenwart von Wasser oder hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Lösungen des beständigen, aber in freiem Zustande allein nicht darstellbaren Oxychlorides $MoOCl_3$ übergeht. Diesem homöopolaren Charakter entsprechend bildet Molybdänpentachlorid zahlreiche molekulare Anlagerungsverbindungen, so $MoCl_5 \cdot POCl_3$,[7]) $MoCl_5 \cdot PCl_5$,[8]) mit Schwefelstickstoff

---

[5]) W. F. Jacob u. W. Kozlowski: Roczniki Chemji 9,667—75 (1929).

[6]) F. Mawrow u. M. Nikolow: Z. anorg. Chem. 92,135 (1915).

[7]) A. Piutti: Gazz. chim. Ital. 9,538 (1879).

[8]) E. F. Smith u. G. W. Sargent: Z. anorg. chem. 6,384 (1895).

$MoCl_5 \cdot N_4S_4$[9]) und zahlreiche andere, die vollständig analog den molekularen Anlagerungsprodukten gebaut sind, wie sie andere homöopolare Halogenverbindungen, so z. B. wasserfreies Aluminiumchlorid, Titantetrachlorid usw. in ähnlicher Weise bilden. An Stelle von Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid usw. können auch organische Amine, wie Pyridin, treten, und auch hier sind in der Literatur[10]) zahlreiche Verbindungen beschrieben, bei denen jedoch nicht sicher ist, ob sie in reinem Zustande isoliert worden sind, da bei der Einwirkung der Amine leicht Chloride derselben entstehen und der gebildeten Verbindung beigemengt sein können. Auch Ammoniak wirkt in wasserfreien Lösungsmitteln, wie in ätherischer Lösung, auf Molybdänpentachlorid ein, und es entsteht dabei nach Braun[11]) ein brauner Niederschlag, der nach dem Fortsublimieren des Ammoniumchlorides in eine schwarze Masse übergeht, die Braun als ein Ammin der Zusammensetzung $Mo_2O_3(NH_2)_3Cl$ ansieht, deren Existenz aber als charakteristische chemische Verbindung noch nicht genügend begründet zu sein scheint.

Ebenso wie die anderen homöopolaren Chloride lagert Molybdänpentachlorid offenbar auch organische sauerstoffhaltige Verbindungen molekular an, denn neuerdings ist es W. Wardlaw und H. W. Welb[12] gelungen, mit Aethyläther die Verbindung $MoCl_5 \cdot 2\ (C_2H_5)_2O$ in schwarzen Kristallblättchen darzustellen.

Die anderen reinen Halogenverbindungen des fünfwertigen Molybdäns sind bisher aber noch nicht erhalten worden; weder das Fluorid noch das Bromid konnten sauerstoffrei dargestellt werden, und ebensowenig gelingt es natürlich, mit sauerstoffhaltigen Anionen, wie Schwefelsäure usw., derartige Verbindungen zu isolieren.

Viel beständiger sind dagegen Verbindungen des Radikals $(MoO)^{III}$, das in allen Fällen entsteht, in denen das fünfwertige Molybdän in Gegenwart von Wasser oder anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln reagiert, und so sind zahlreiche Komplexverbindungen des Oxyfluorides $MoOF_3$ be-

[9]) O. Ch. M. Davies: J. Chem. Soc. 89,1575 (1906).

[10]) W. Wardlaw u. H. W. Welb: J. Chem. Soc. London 1930, S. 2100—06.

[11]) Braun: Dissert. Berlin 1904.

[12]) W. Wardlaw u. H. W. Welb: J. Chem. Soc. London 1930, S. 2100—06.

kannt, das sich mit allen möglichen Metallfluoriden zu Verbindungen von der Formel R_2MoOF_5 oder $R_5(MoO)_3F_{14}$ vereinigt. Dasselbe gilt für das Chlorid, das komplexe Salze der Zusammensetzung R_2MoOCl_5 in großer Zahl bildet, von denen das zuerst von P. Klason[13]) dargestellte grüne Ammoniumsalz der Zusammensetzung $(NH_4)_2MoOCl_5$ das am besten zugängliche Ausgangsprodukt für die Darstellung anderer Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns bildet, dessen Entstehungsweise im folgenden noch eingehender behandelt wird.

Ganz analog verhalten sich die entsprechenden Bromverbindungen, von denen sowohl Komplexsalze der Zusammensetzung $RMoOBr_4$ wie der Zusammensetzung R_2MoOBr_5 vor allem von R. F. Weinland u. W. Knoll[14]) in großer Menge dargestellt sind, und endlich auch entsprechende Rhodanverbindungen, deren Bildungsweise im folgenden ebenfalls noch eingehender behandelt werden soll.

In allen diesen Verbindungen ist das fünfwertige Molybdän deutlich als Radikal $(MoO)^{III}$ ein Bestandteil komplexer Anionen. Die einzelnen Komplexverbindungen, in denen das fünfwertige Molybdän sauerstoffrei auftreten müßte, wären die Cyanide der Formel $R_3Mo(CN)_8$, deren Existenz in Lösung analog den isolierten Verbindungen des fünfwertigen Wolframs O. Olson[15]) zwar nachgewiesen hat, die aber zum Unterschied von diesen Wolframverbindungen in Substanz bisher nicht isoliert werden konnten, sondern bei diesen Versuchen immer in die beständigeren Verbindungen des vierwertigen Molybdäns der Zusammensetzung $R_4Mo(CN)_8$ übergingen.

Außer den bisher erwähnten Verbindungsgruppen sind nun in neuerer Zeit noch einige komplexe Anionen des fünfwertigen Molybdäns mit den Radikalen organischer Säuren isoliert worden; G. A. Barbieri[16]) hat Formiate der allgemeinen Zusammensetzung $(MoO_2)_2(HCO_2)_5R_3$ sowie Oxalate der Formeln $R_4(Mo_2O_2(OH)_4(C_2O_4)_3)$ beschrieben, und R. F. Weinland und A. Babel[17]) haben Gallussäureverbindungen der Formel $(MoO(OH)_2OC_6H_2(OH)_2COO)HR$, nämlich das Gu-

---

[13]) P. Klason: Ber. 34,148 (1901).
[14]) R. F. Weinland u. W. Knoll: Z. anorg. Chem. 44,81 (1905).
[15]) O. Olsson: Ber. 47,917 (1914).
[16]) G. A. Barbieri: Atti Accad. d. Lincei [5] 25, I, 775 (1916).
[17]) R. F. Weinland u. A. Babel: Z. anorg. allg. Chem. 150, 177 (1926).

anidinium- und das Aethylendiaminsalz folgender Zusammensetzung erhalten:

$(MoO(OH)_2OC_6H_2(OH)_2COO)H \cdot CN_3H_5 \cdot 2H_2O$ und
$(MoO(OH)_2OC_6H_2COO)H \cdot en_{0,5} \cdot 1{,}5\ H_2O$.

Faßt man diese Uebersicht zusammen, so ergibt sich, daß, so wenig beständig Salze des fünfwertigen Molybdäns an und für sich sind, sich anderseits wieder leicht in wässerigen Lösungen komplexe Anionen sauerstoffhaltiger Radikale des fünfwertigen Molybdäns der Zusammensetzung $(MoO)^{III}$ oder auch $(MoO_2)^{I}$ bilden. Es ist ferner charakteristisch, daß sechswertiges Molybdän in saurer Lösung durch verhältnismäßig schwache Reduktionsmittel in Lösungen übergeht, die diese Radikale des fünfwertigen Molybdäns enthalten, die ihrerseits wieder, wie der Uebergang der Cyanide $(Mo(CN)_8)^{III}$ in $(Mo(CN)_8)^{IV}$ beweist, sich nun leicht in stabilere Anionen des vierwertigen Elementes verwandeln.

Diese noch zum Teil unaufgeklärten Erscheinungen konnten durch die Darstellung weiterer Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns eine Klärung erfahren, und aus diesem Grunde ist im folgenden der Versuch unternommen, derartige Verbindungen darzustellen und eine Reihe der bekannten Reaktionen nochmals neu zu untersuchen. Ein weiteres Ziel der Versuche war es, festzustellen, ob das fünfwertige Molybdän anderen stabilen fünfwertigen Elementen, etwa dem fünfwertigen Vanadium oder dem fünfwertigen Niob oder Tantal, in der Zusammensetzung seiner Verbindungen vergleichbar sei.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukte für Verbindungen, die fünfwertiges Molybdän enthalten, kommen natürlich die am leichtesten und am reinsten darstellbaren Verbindungen in Frage. Es sind dies die schon in der Einleitung erwähnten drei Substanzen: Molybdänpentachlorid $MoCl_5$, Ammoniummolybdänoxychlorid $(NH_4)_2MoOCl_5$ und das Additionsprodukt von Pyridin an Molybdänoxyrhodanid, das nach Untersuchungen von A. Rosenheim und M. Koss die Formel $(Mo(OH)_2(CNS)_3)\cdot(C_5H_5N)_2$ besitzt. Im folgenden sollen nun die Darstellungsmethoden dieser Ausgangsmaterialien, wie sie in der Literatur angegeben werden, und wie sie teilweise erweitert wurden, um ein angenehmeres und billigeres Arbeiten zu ermöglichen, beschrieben werden.

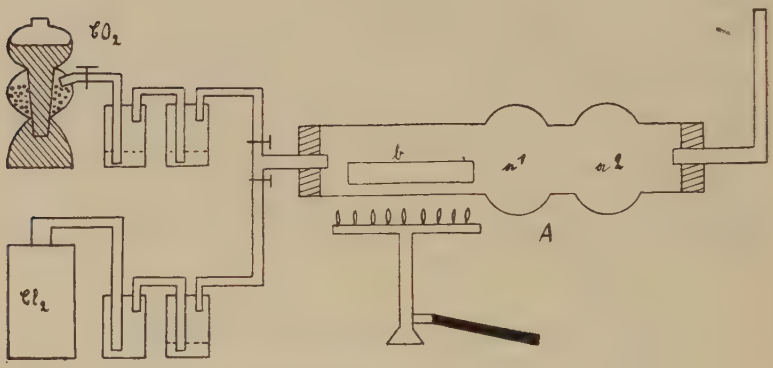
a) Die Darstellung von Molybdänpentachlorid.

Von den Halogenverbindungen des fünfwertigen Molybdäns ist, wie schon erwähnt wurde, das Pentachlorid die einzige, die man bis jetzt hat rein darstellen können. Man kennt hierfür verschiedene Methoden, die aber alle auf pyrogener Grundlage beruhen. Am bequemsten ist, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die Darstellung durch Ueberleiten von Chlor in der Hitze über metallisches Molybdän, wie sie in folgendem noch näher beschrieben werden soll. Die anderen in der Literatur angegebenen Methoden sind teilweise nicht kontrolliert worden, sodaß man nicht sagen kann, ob das entstehende Produkt wirklich ganz rein ist. So hat C. W. Blomstrand[18]) das Pentachlorid durch starkes Erhitzen eines Gemisches von Molybdändioxyd MoO_2 mit Kohle in einer Chloratmosphäre oder durch schwaches Erhitzen von Molybdändisulfid MoS_2 in Chlor dargestellt. P. Camboulives[19]) em-

[18]) C. W. Blomstrand: J. prakt. Chem. 71,449 (1857).
[19]) P. Camboulives: Compt. rend. 150, 175 (1910).

pfiehlt, den Dampf von Tetrachlorkohlenstoff bei 510° C auf Molybdäntrioxyd MoO_3 einwirken zu lassen, und A. Michael und A. Murphy[20]) endlich stellen das Pentachlorid durch Erhitzen von Molybdäntrioxyd in einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 240° C im Schießrohr oder mit Tetrachlorkohlenstoff allein bei 280° C dar.

Für die Darstellung des Pentachlorides ist die im folgenden kurz skizzierte Apparatur sehr zu empfehlen.



A ist ein Quarzrohr von ungefähr ¾ m Länge, in desen Teil b sich ein Porzellanschiffchen von 30 cm Länge mit dem metallischen Molybdän befindet. In den Kugeln a_1 und a_2 wird das entstehende Produkt kondensiert, zum großen Teil durch Luftkühlung, zum Teil auch durch Auflegen eines nassen kalten Lappens.

Man leitet nun zunächst in der Kälte durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat durch das Quarzrohr, um den darin enthaltenen Sauerstoff der Luft zu entfernen, da dieser ja in der Wärme das Molybdän oxydieren und dann mit dem Chlor Oxychloride bilden würde. Nachdem nun die Luft entfernt

[20]) A. Michael u. A. Murphy: Amer. Chem. J. 44, 365 (1910).

ist — nach ca. 10 Minuten —, wird das Rohr mit getrocknetem Chlor mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2—3 Blasen in der Sekunde beschickt. Ist das Rohr vollständig mit Chlor gefüllt — es sind ebenfalls wieder ca. 10 Minuten verstrichen —, so beginnt man den Teil b des Quarzrohres mit einem Reihenbrenner langsam anzuheizen. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion zwischen dem Molybdän und dem Chlor ein, was sich durch lebhafte Feuererscheinung kundtut, und bald darauf ist das ganze Rohr mit tief dunkelrotem Dampf von Molybdänpentachlorid angefüllt, das dann in a_1 und a_2 sich abkühlt und in schwarzen Nadeln niederschlägt.

Da das technische Molybdän stets geringere oder größere Mengen Molybdänoxyde als Verunreinigung enthält, so entstehen auch Molybdänoxychloride, die natürlich unter Umständen die Ausbeute stark herunterdrücken. Sie bilden sich bei tieferer Temperatur als das Pentachlorid, sodaß sie beim langsamen Erwärmen als erste Produkte entstehen. Man erwärmt also nun solange, bis sich von diesen Produkten, die man an ihrer blaugrünen Farbe erkennt, nichts mehr bildet, und sublimiert sie dann durch Fächeln mit einer kleinen Flamme ins Freie.

Um sich die Arbeit zu erleichtern, ist es natürlich wünschenswert, möglichst reines metallisches Molybdän zu verwenden.

In der Literatur sind ferner noch zwei Wege angegeben, um die Bildung der Oxychloride ganz zu vermeiden. So geben L. P. Liechti und B. Kempe[21]) an, das Metall zunächst im Chlorwasserstoffstrom schwach zu erwärmen, wodurch alles Molybdäntrioxyd als $MoO_3 \cdot 2\,HCl$ entfernt werden soll; die niedrigen Oxyde allerdings bleiben noch im Metall. E. F. Smith und H. C. Burr[22]) empfehlen, das Metall mit Zuckerkohle zu mischen. Wie weit diese beiden Methoden anwendbar sind, ist nicht geprüft worden. Die oben erwähnte Methode des Fortsublimierens der Oxychloride ist so leicht auszuführen, daß man auf die anderen erwähnten Verfahren ohne weiteres verzichten kann.

Nachdem nun alles Metall aufgebraucht ist, erkennbar daran, daß in b kaum noch dunkelroter Dampf vorhanden ist,

[21]) L. P. Liechti u. B. Kempe: Ann. Chem. 169, 344 (1873).
[22]) E. F. Smith u. H. C. Burr: J. Amer. Chem. Soc. 16, 577 (1894)

läßt man langsam im Chlorstrom abkühlen; schließlich verdrängt man noch das Chlor durch Kohlendioxyd.

Das Molybdänpentachlorid, von grauschwarzer bis dunkelgraugrüner Farbe, wird nun sofort in eine gut schließende Glasflasche gebracht, da es sonst durch den Luftsauerstoff sowie durch die Luftfeuchtigkeit in verschiedene Molybdänoxychloride übergeführt wird. Das Entfernen des Pentachlorides aus den beiden Quarzkugeln geschieht einfach durch loses Klopfen.

b) Die Darstellung von Ammoniummolybdänoxychlorid.

Eine weitere leicht darstellbare Verbindung des fünfwertigen Molybdäns ist das komplexe Ammoniummolybdänoxychlorid $(NH_4)_2MoOCl_5$, das zuerst von P. Klason in größeren Mengen dargestellt wurde und daher gern als Klason'sches Salz bezeichnet wird. Schon sehr früh stellte man fest, daß das sechswertige Molybdän durch Jodwasserstoffsäure in salzsaurer Lösung reduziert wird, und zwar kommt dabei auf ein freiwerdendes Jodatom ein sechswertiges Molybdänatom, wie schon F. Mauro und L. Danesi[23]) nachgewiesen haben. Darauf beruht eine sehr gute maßanalytische Methode zur Bestimmung von sechswertigem Molybdän. Man destilliert hierbei die zu untersuchende Substanz mit Jodwasserstoffsäure, fängt das freiwerdende Jod auf und titriert dieses mit Thiosulfat. Da ein Atom Jod einem Atom Molybdän entspricht, muß in der zurückbleibenden Lösung fünfwertiges Molybdän vorhanden sein und zwar in der Form „$H_2(MoOCl_5)$". P. Klason[24]) und J. Nordenskjöld[25]) haben nun aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkalichloriden und Konzentrieren durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas grüne Salze der allgemeinen Formel R_2MoOCl_5 erhalten.

Da nun die Darstellung dieser Verbindung infolge des hohen Preises der Jodwasserstoffsäure zu kostspielig ist, versuchte man diese durch andere Reduktionsmittel zu ersetzen. So reduziert Winkler[26]) das sechswertige Molybdän mit Zink in salzsaurer Lösung. Nach ihm werden 150 g Ammonium-

[23]) F. Mauro u. L. Danesi: Z. analyt. Chem. 20, 507 (1881).
[24]) P. Klason: Ber. 34, 148 (1901).
[25]) J. Nordenskjöld: Ber. 34, 1572 (1901).
[26]) Winkler: Dissert. Zürich 1909.

paramolybdat in Salzsäure (580 ccm HCl von der Dichte 1,19 auf 290 ccm Wasser) gelöst, und in die Lösung allmählich 40 g Zink eingetragen. Ist die Lösung vollkommen dunkelbraun geworden, so werden 150 g Ammoniumchlorid hinzugesetzt; man kühlt ab und leitet schließlich bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas ein. Es kristallisiert sehr bald das grüne Ammoniumsalz aus. Diese Methode ist zwar viel billiger, hat aber den Nachteil, daß die Lösung leicht weiter reduziert wird.

Als weiteres Reduktionsmittel kommt die elektrolytische Reduktion in Frage. A. Chilesotti[27]) stellte fest, daß bei diesem Verfahren zunächst fünfwertiges Molybdän entsteht, dann unter Ueberspringung der vierten Wertigkeitsstufe die dritte Wertigkeitsstufe erreicht wird. F. Förster u. E. Fricke[28]) haben diese Reduktion dazu benutzt, um die Salze der allgemeinen Formel R_2MoOCl_5 darzustellen. Sie elektrolysieren in einer Diaphragmazelle mit platiniertem Platindrahtnetz als Kathode in einer Lösung, die 10 g Molybdänsäure in 100 ccm mit so viel freier Salzsäure enthält, daß zum Schluß die Lösung noch 2—normal ist. Die Stromdichte beträgt $1—2 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm. Die Reaktion ist beendet, wenn an der Kathode Wasserstoffentwicklung eintritt; die Lösung ist dabei rotbraun gefärbt. Zusatz von starker Salzsäure läßt die Farbe in smaragdgrün umschlagen. Gibt man zu der braunen Lösung die berechnete Menge Alkalichlorid, erwärmt auf 80° C und leitet dann während des Abkühlens Chlorwasserstoffgas in die Lösung ein, so wird die Lösung zunächst ebenfalls grün, und nach einiger Zeit scheidet sich das gewünschte Salz aus.

Eine Verbesserung dieser Methode bringt W. Wardlaw und R. G. James[29]). Sie geben die folgende Arbeitsweise mit angeblich sehr guter Ausbeute an. 450 ccm einer 20%igen Molybdänsäurelösung in 9-normaler Salzsäure werden in das Kathodenabteil einer Diaphragmazelle gebracht. In dem Anodenteil befindet sich 10-normale Ammoniaklösung und etwas Ammoniumchlorid. Man elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./.qcm unter dauernden Einleiten von

---

[27]) A. Chilesotti: Z. Elektrochem. 12, 146, 173, 197 (1906). I, 1084, 1145, 1225.

[28]) F. Förster u. E. Fricke: Z. angew. Chem. 36, 458 C (1923) III, 1506.

[29]) W. Wardlaw u. R. G. James: J. chem. Soc. London 1927, S. 2145.

Chlorwasserstoffgas in das Kathodenabteil, wobei sich sehr bald das grüne Salz abscheidet.

Die elektrolytische Reduktion ist an und für sich ganz gut anwendbar, nur muß man die Konzentrationen und die Stromdichten innehalten, da sonst die Reduktion leicht bis zur dritten Wertigkeitsstufe weiter geht. Man erhält dadurch entweder zu geringe Ausbeuten oder verunreinigte Salze.

Für die nachfolgenden Versuche ist das Ammoniummolybdänoxychlorid nach keiner dieser drei Methoden dargestellt worden, sondern es wurden zunächst Versuche unternommen, das Salz durch Reduktion mit der Rhodanwasserstoffsäure darzustellen. Diese verliefen positiv, und man kann nach dieser Methode sehr leicht und vor allem sehr billig in großer Ausbeute das Klason'sche Salz erhalten. Es wurde in folgender Weise gearbeitet. Man löst 21 g Ammoniumparamolybdat in konzentrierter Salzsäure, der etwas rauchende Säure hinzugefügt wird, in der Wärme auf, läßt abkühlen und gibt vorsichtig 15 g Ammoniumrhodanid hinzu. Es tritt die bekannte Rotfärbung auf, die vielfach zum Nachweis des sechswertigen Molybdäns benutzt wird. Man erwärmt jetzt langsam unter dauerndem Umschütteln, wobei sehr bald lebhafte Reaktion eintritt. Die Rhodanwasserstoffsäure oxydiert sich dabei zu Persulfocyansäure, einem gelben anfangs dunkel schillernden amorphen Niederschlag, der zum Teil auf der Flüssigkeit schwimmt. Nachdem man 10—20 Minuten erhitzt und evtl. noch etwas rauchende Salzsäure hinzugesetzt hat, geht die Farbe langsam in braun, braungrün oder grün, je nach der Konzentration der Salzsäure, über. Man läßt abkühlen, saugt von der Persulfocyansäure ab und leitet schließlich in der Kälte Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Es scheidet sich bald das Ammoniummolybdänoxychlorid ab. Meist ist es noch etwas mit Persulfocyansäure verunreinigt, die aber durch nochmaliges Lösen in Salzsäure, Absaugen und erneutes Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung leicht entfernt werden kann.

Das Ammoniummolybdänoxychlorid ist eine grüne kristalline Verbindung, die in Wasser sich mit brauner Farbe löst; diese rührt von dem bei der Hydrolyse entstehenden kolloidal gelöstem Molybdänpenthydroxyd her; durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wird die Hydrolyse zurückgedrängt, daher tritt wieder Grünfärbung der Lösung ein. Das

trockene Salz ist an der Luft sehr haltbar; es wird weder oxydiert, noch zerfließt es. In Lösung dagegen wird es leicht zu Molybdänblau oxydiert.

c) Die Darstellung der Molybdänoxyrhodanpyridinverbindung und Untersuchungen über die angegebene Formel.

Eine weitere gut darstellbare Verbindung des fünfwertigen Molybdäns ist das von A. Rosenheim und M. Koss[30]) und unabhängig von ihnen kurz vorher von J. Sand und O. Burger[31]) gefundene Additionsprodukt von Pyridin an Molybdänoxyrhodanid von der Formel $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$. Als erster beobachtete C. D. Braun[32]) die ja allgemein bekannte und zum Nachweis des Molybdäns verwendete Reaktion, daß bei Zusatz eines Reduktionsmittels zu einer alkalirhodanidhaltigen mineralsauren Lösung von Molybdänsäure diese tief rot gefärbt wird. Er sowie andere Forscher nahmen aber an, daß das Molybdän hierin in der dritten oder vierten Wertigkeitsstufe enthalten sei. Kallischer[33]) zeigte dann, daß sich die Verbindung von dem fünfwertigen Molybdän ableitet, wenn er auch die chemische Zusammensetzung noch nicht ganz richtig erkannte. Er fand ferner, daß die tiefe Rotfärbung auch ohne Anwendung eines Reduktionsmittels durch bloßes Erhitzen der alkalirhodanidhaltigen mineralsauren Molybdänsäurelösung nach kurzer Zeit auftritt. An die Versuche schließen sich die oben schon erwähnten Verfahren von A. Rosenheim und M. Koss zur Darstellung des Additionsproduktes an, dessen Darstellungsmethode weiter unten noch näher beschrieben werden soll. In neuerer Zeit hat nun G. A. Barbieri[34]) noch einige Rhodanoxyverbindungen des fünfwertigen Molybdäns gefunden. Ferner hat er das von A. Rosenheim und M. Koss angenommene Additionsprodukt $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ für ein Komplexsalz, welches er als $MoO_2(CNS) \cdot 2\ C_5H_5N\ HCNS$ formuliert. Seine Rhodanoxyverbindungen stellt er

---

[30]) A. Rosenheim u. M. Koss: Z. anorg. Chem. 49, 148 (1906).
[31]) J. Sand u. O. Burger: Ber. 38, 3384 (1905).
[32]) C. D. Braun: Z. analyt. Chem. 2, 36; 6, 86 (1867); J. prakt. Chem. 89, 125 (1863).
[33]) Kallischer: Dissert. Berlin 1902.
[34]) G. A. Barbieri: Atti R. Accad. Lincei [5] 28 I, 351 (1919).

aus dem Klason'schen Salz dar. Dies versetzt er in salzsaurer Lösung mit einem großen Ueberschuß von Ammoniumrhodanid. Die Lösung soll dann zunächst orangerot, dann blutrot, beim Verdünnen mit Wasser und Erwärmen violett und bei weiterem Zusatz von Wasser orangegelb, gelb und schließlich farblos werden. Aus dieser Lösung kann er nun, je nachdem in welchem Farbstadium sie sich befindet, verschiedene, aber untereinander sehr ähnliche Produkte isolieren. So erhält er aus der orangeroten Lösung die Verbindung $MoO(CNS)_3 \cdot 2\ C_5H_5N \cdot HCNS \cdot H_2O$, die der von A. Rosenheim und M. Koss[35]) dargestellten $(Mo(OH)_2(CNS)_5)(C_5H_6N)_2$ äquivalent ist. Aus der blutroten erhält er durch Zusatz von Hexamethylentetraminrhodanid schwarze prismatische Kristalle, die als $(Mo(OH)_2(CNS)_4)H \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 2\,H_2O$ formuliert werden. Die violette Lösung gibt ihm schwarzgrüne Kristalle der Formel $(Mo(OH)_3(CNS)_3)H \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 2\,H_2O$, und schließlich gelingt es ihm, aus der orangegelben Lösung orangegelbe Kristalle von der Zusammensetzung $(MoO(OH)_2(CNS)_2)H \cdot C_6H_{12}N_4$ zu isolieren. Letztere Verbindung entsteht auch aus den beiden vorherigen durch Lösen in warmem Wasser, wobei die Farbe sofort in orangegelb umschlägt. Beim Abkühlen kristallisiert diese dann aus.

In allerneuester Zeit sind nun noch weitere komplexe Rhodanverbindungen des fünfwertigen Molybdäns von R. G. James und W. Wardlaw[36]) erhalten worden. Diese Verbindungen sind von dem Typus $R_2(MoO_2(CNS)_3)$ und $R_2(MoO(CNS)_5)$. Erstere erhält er aus Ammoniumrhodanid und dem entsprechenden Oxychlorid $R_2(MoOCl_5)$ in Gegenwart eines Ueberschusses von Rhodanwasserstoffsäure. So gelingt es ihm, das Pyridiniumsalz $(C_5H_5N)_2 \cdot (MoO_2(CNS)_3)$, das Chinoliniumsalz $(C_9H_8N)_2 \cdot (MoO_2(CNS)_3)$, das Thalliumsalz $Tl_2\,(MoO_2(CNS)_3)$ und schließlich auch die freie Dioxymolybdäntrirhodanwasserstoffsäure $H_2(MoO_2(CNS)_3)$ aus dem Ammonniummolybdänoxychlorid und dem Ammoniumrhodanid in wässeriger Lösung durch Extraktion mit Aether darzustellen. Die Verbindungen sind alle braunrot bis schwarz gefärbt und entsprechen der Formel nach der Bar-

[35]) A. Rosenheim u. M. Koss: Z. anorg. Chem. 49, 148 (1906).
[36]) R. G. James u. W. Wardlaw: J. chem. Soc., London 1928, S. 2726.

bieischen Formulierung des von A. Rosenheim und M. Koss angenommenen Additionsproduktes $(Mo(OH)_2(CNS)_3) \cdot (C_5H_5N)_2$. Abweichungen zeigen das Tri- und Tetramethylammoniumsalz, deren Analysenwerte der Formel $R_4(Mo_2O_3(CNS)_8)$ entsprechen.

Die Verbindungen vom Typus $R_2(MoO(CNS)_5)$ erhält er aus den eben erwähnten Rhodanoxyverbindungen $R_2(MoO_2(CNS)_3)$ durch Behandlung mit Rhodanwasserstoffsäure. Hier stellt er das Pyridiniumsalz $(C_5H_5N)_2(MoO(CNS)_5)$, das Chinoliniumsalz $(C_9H_8N)_2 \cdot (MoO(CNS)_5)$, das Tri- und das Tetramethylammoniumsalz dar. Sie sind grünschwarz bis rotbraun gefärbt. Das Pyridiniumsalz ist die wasserfreie Verbindung, die G. A. Barbieri aus seiner orangeroten Lösung erhält. Sie ist daher verwandt derjenigen, die A. Rosenheim und M. Koss[37]) durch Lösen ihrer Pyridiniumverbindung in Rhodanwasserstoffsäure oder aus der wässerigen Lösung von Molybdänsäure in Rhodanwasserstoffsäure mit Pyridiniumrhodanid erhalten haben und als $(C_5H_5N)_2H_2(Mo(OH)_2(CNS)_5)$ formulieren.

Es ist nun das von A. Rosenheim und M. Koss angenommene Additionsprodukt $(Mo(OH)_2(CNS)_3)(C_5H_5N)_2$ dargestellt worden, um einige Versuche zur Kenntnis der Chemie dieser Verbindung zu machen. Die von den beiden Forschern angegebene Darstellungsmethode ist die folgende. Man kocht zirka 35 g Molybdänsäure am Rückflußkühler mit ½ l einer zehnprozentigen Rhodanwasserstoffsäurelösung. Die Lösung wird bald purpurrot, und man erhitzt nun so lange, bis keine sichtbare Reaktion mehr stattfindet und fast alle Molybdänsäure in Lösung gegangen ist. Nachdem das Zersetzungsprodukt der Rhodanwasserstoffsäure, die Persulfocyansäure, und die überschüssige Molybdänsäure abgesaugt worden sind, setzt man tropfenweise Pyridin hinzu, wodurch ein dunkelrotes, nach kurzer Zeit kristallin erstarrendes Oel abgeschieden wird. Ein Ueberschuß an Pyridin, derart, daß die Lösung neutral oder basisch reagiert, ist zu vermeiden, da sonst ein großer Teil der Verbindung hydrolytisch zersetzt wird.

Die Verbindung ist dunkel-rotbraun gefärbt, in Wasser vollkommen unlöslich, aber löslich in Methylalkohol und

---

[37]) A. Rosenheim u. M. Koss: Z. anorg. Chem. 49, 148 (1906).

Pyridin, etwas schwerer in Chloroform. Die Analyse der Verbindung bestätigte vollständig die schon bekannte Formel:

$$(Mo(OH)_2(CNS)_3) \cdot (C_5H_5N)_2$$

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	20,78%	21,00%; 20,80%
S :	20,78%	20,40%; 20,41%
N_2 :	15,15%	15,50%; 15,23%

Es wird nun zunächst untersucht, ob bei einer weiteren Einwirkung von Pyridin auf diese Verbindung eine Veränderung derselben eintritt. Man löst die Substanz in heißem Pyridin auf. Die erkaltete, tief rot gefärbte Lösung enthält eine Verbindung, die aber erst durch Reiben mit einem Glasstabe oder Impfen mit einem durch Eindampfen eines Tropfens erhaltenen Kristalls ausfällt. Da die Verbindung nach dem Absaugen und Trocknen noch stark nach Pyridin riecht, wird zur Entfernung desselben kurze Zeit in wasserfreiem Aether, in dem die Verbindung vollkommen unlöslich ist, gekocht, dann abgesaugt und getrocknet. Das Produkt ist fein kristallin und unterscheidet sich äußerlich durch seine ziegelrote Farbe von dem Ausgangsprodukt. Die Analysenwerte lassen auf eine Abspaltung von Rhodanwasserstoffsäure und Addition von Pyridin schließen. Man kommt aus den Analysenwerten zu der Formel:

$$(Mo_2O_3(CNS)_4) \cdot (C_5H_5N)_5$$

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	22,15%	22,00%; 22,20%
S :	14,77%	14,63%; 14,52%
N_2 :	14,53%	14,24%; 14,55%

Hieraus ergibt sich, daß durch Einwirkung von Pyridin auf das Ausgangsprodukt tatsächlich auf ein Mol desselben berechnet ein CNS-Radikal abgespalten und dafür ein halbes Mol Pyridin angelagert wird. Die entstehende Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen tritt, ihrer basischen Natur entsprechend, Hydrolyse ein, indem sich Molybdänpenthydroxyd $Mo(OH)_5$ abscheidet. Unlöslich ist sie ferner in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber leicht löslich in Aceton und etwas schwerer in warmem Alkohol.

Diese Verbindung kann nun ihrer ganzen Zusammensetzung nach unzweifelhaft nur als ein Anlagerungsprodukt von Pyridin, mithin gewissermaßen als ein Metallammin aufgefaßt werden, denn sie enthält nicht genug anionische Bestandteile, um das Pyridin als Kation in Form eines Doppelsalzes angelagert ansehen zu können. Dieser Befund scheint doch dafür zu sprechen, daß auch das ursprüngliche Ausgangsprodukt $(Mo(OH)_2(CNS)_3) \cdot (C_5H_5N)_2$ besser als ein derartiges Metallammin anzusehen ist als nach den oben zitierten Abhandlungen von G. A. Barbieri sowie von R. G. James und W. Wardlaw als Pyridiniumsalz eines komplexen Anions $(MoO_2(CNS)_3)^{II}$. Gegen die letztere Auffassung spricht einerseits die Tatsache, daß dieses Anlagerungsprodukt durch freies Pyridin gewissermaßen aus einer Neutrallösung gefällt wird, und ferner die Tatsache, daß beim fünfwertigen Molybdän die Radikale $(MoO_2R_3)^{II}$ (R = einwertiges Anion) sehr selten vorkommen, sondern meistens nur die Radikale $(MoOR_5)^{II}$ beständig sind.

Auch der nächste Versuch scheint für diese Auffassung zu sprechen. Derselbe zeigt nämlich, daß $(Mo(OH)_2(CNS)_3) \cdot (C_5H_5N)_2$ bei Behandlung mit Essigester nur zum Teil in Lösung geht und ein Produkt zurückbleibt, das durch seine Farbe von dem Ausgangsprodukt sich erheblich unterscheidet. Zur näheren Untersuchung wurde daher das Additionsprodukt mit Essigester im Soxhletapparat erhitzt, bis die abfließende Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Der Rückstand ist ein gelbbraunes kristallines Pulver, dessen Analysenwerte keiner Verbindung entsprechen. Es ist offenbar ein Gemisch verschiedener Zersetzungsprodukte. Die Lösung dagegen enthält eine wohl charakterisierte Verbindung. Zu ihrer Gewinnung entfernt man den Essigester durch Destillation, den Rest verflüchtigt man auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein dunkles, nach einiger Zeit kristallin erstarrendes Oel, dessen Analyse zu der Formel führt:

$(C_5H_6N)_2(Mo(OH)_2(CNS)_5)$

	Berechnet:	Gefunden:	
Mo:	16,55%	17,42%;	17,36%
S :	27,58%	27,86%;	28,05%
N_2 :	16,89%	16,45%;	16,44%

Es liegt hier also die Verbindung vor, die A. Rosenheim und M. Koss[38]) schon aus dem Ausgangsprodukt durch Behandlung mit Rhodanwasserstoffsäure oder aus der wässerigen Lösung von Molybdänsäure in Rhodanwasserstoffsäure mit Pyridiniumchlorid erhalten haben. Der Essigester wirkt also spaltend und führt dabei zu einer Verringerung des Pyridins und einer gleichzeitigen Anreicherung der Rhodanwasserstoffsäure. Dieser Vorgang ist dadurch erklärlich, daß das Ausgangsprodukt als Metallammin sich basisch verhält. Bei der Hydrolyse scheidet sich Molybdänpenthydroxyd ab, gemischt mit anderen Zersetzungsprodukten, und in der Lösung verbleibt die beständige Verbindung des Anions $(Mo(OH)_2(CNS)_5)^{II}$. Auch hierin muß man einen Beweis dafür erblicken, daß das ursprüngliche Produkt ein Metallammin ist.

Die Verbindung ist ebenfalls in kaltem Wasser unlöslich, wird aber in der Hitze zersetzt. In Chloroform, Alkohol und Aceton löst sie sich leicht mit roter Farbe auf, während sie in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol vollkommen unlöslich ist.

B. Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns.

Es ist allgemein bekannt, daß Oxysäuren und Phenole, und zwar hier besonders das Brenzcatechin, imstande sind, mit vielen Metallen wohl definierte mehr oder weniger stark innerkomplexe Verbindungen zu bilden. So wurde, wie in der Einleitung kurz skizziert, dem Zwecke dieser vorliegenden Arbeit entsprechend zunächst versucht, innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns mit Brenzcatechin darzustellen. Anschließend daran wurden Versuche angestellt, innerkomplexe Verbindungen mit Acetylaceton, Acetessigester und Salicylsäure zu isolieren, was teilweise aus wässerigen, teils aber nur aus alkoholischen Lösungen möglich war.

---

[38]) A. Rosenheim u. M. Koss: Z. anorg. Chem. 49, 148 (1906).

I. Bildung innerkomplexer Verbindungen aus wässerigen Lösungen.

a) Die Brenzcatechinate.

Das Brenzcatechin bildet außerordentlich stabile Verbindungen mit dem Arsen und dem Antimon, und neuerdings ist es auch A. Rosenheim und E. Roehrich[39]) gelungen zu zeigen, daß das Niob und das Tantal ebenfalls imstande sind, stark innerkomplexe Verbindungen zu bilden vermögen. Während aber die Arsen- und die Antimonbrenzcatechinverbindung, hergestellt von R. F. Weinland und J. Heinzler[40]) und R. F. Weinland und R. Schölder[41]), durch die Formeln $H(As(C_6H_4O_2)_3)$ und $H(Sb(C_6H_4O_2)_3)$ charakterisiert werden, bildet das Niob und das Tantal Verbindungen, in denen nicht das Metall, sondern das dreiwertige Radikal $(Me^{V}O)^{III}$ das Zentralatom ist, und die durch die Formeln $MeI_2H(NbO(C_6H_4O_2)_3)$ und $MeI_2H(Ta_2O(C_6H_4O_2)_6)$ wiedergegeben werden. Für diese Verbindungen ist ferner charakteristisch, daß sie oft eine geringere oder größere Anzahl von Brenzcatechinmolekülen angelagert zu haben scheinen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das fünfwertige Molybdän ebenfalls zur Bildung innerkomplexer Verbindungen mit dem Brenzcatechin neigt. Diese Tatsache haben schon R. F. Weinland ud Ph. Huthmann[42]) festgestellt und ein rötlichbraunes Guanidinium-, ein schmutzigdunkelgrünes Pyridinium- und ein olivgrünes Piperazinsalz isoliert. Sie erhielten diese drei gut kristallisierten Verbindungen durch Hinzufügen zunächst der betreffenden Base und darauf von Benzcatechin zu der wässerigen Lösung des Ammoniummolybdänoxychlorides. Die drei isolierten Salze sind verschieden zusammengesetzt, und zwar leiten R. F. Weinland und Ph. Huthmann sie von dem Hydroxyd $MoO(OH)_3$ ab. Im Guanidiniumsalz kommt auf

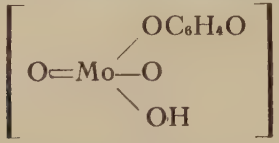
[39]) A. Rosenheim u. E. Roehrich: Z. anorg. allg. Chem. 204, 342 (1932).

[40]) R. F. Weinland u. J. Heinzler: Ber. 52, 1316 (1919); 53, 1358 (1920).

[41]) R. F. Weinland u. R. Schölder: Z. anorg. allg. Chem. 127, 343 (1923).

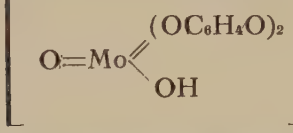
[42]) R. F. Weinland u. Ph. Huthmann: Arch. Pharm. 262, 329 (1924).

ein Mol dieses Hydroxydes ein Mol Brenzcatechin, und sie formulieren dementsprechend:



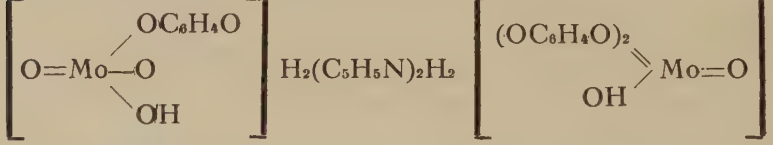
$H_2(CH_5N_3) \cdot 1{,}5\ H_2O \cdot$

Im Piperazinsalz sollen auf das gleiche Hydroxyd zwei Brenzcatechinreste enthalten sein, also:



$H_2(C_4H_{10}N_2) \cdot 1\ H_2O \cdot$

und im Pyridiniumsalz sind auf zwei Mol Hydroxyd drei Brenzcatechinreste enthalten, was scheinbar zu einer recht komplizierten Formel führt:



Eine Einheitlichkeit der komplexen Anionen geht aus diesen Ergebnissen vorläufig nicht hervor, und bei den nachfolgenden Versuchen wurden hiervon abweichende Resultate erhalten.

1. Das Ammoniumsalz.

Zur Gewinnung des Ammoniumsalzes wurde zunächst Molybdänpenthydroxyd aus einer 1/100 Mol enthaltenden Ammoniummolybdänoxychloridlösung mittels festem Ammoniumcarbonat[43]) in der Siedehitze gefällt, abgesaugt und gut

[43]) Die Fällung des Molybdänpenthydroxydes mit festem Ammoniumcarbonat hat sich sehr gut bewährt; man erhält stets ein helleres Produkt, das sich sehr gut mit schwach ammoniakalischem Wasser auswaschen läßt im Gegensatz zu dem mit Alkali gefällten Hydroxyd, welches teilweise durch das Filter läuft und daher nie vollständig ausgewaschen werden kann. Später wurde festgestellt, daß die Darstellung auf diesem Wege schon von G. A. Barbieri empfohlen wird.

mit Wasser nachgewaschen. Sodann erhitzt man das Penthydroxyd in einer ammoniakalischen, 3/100 Mol Brenzcatechin enthaltenden Lösung, wobei es sich vollkommen mit tief roter Farbe löst, ein Zeichen für die Komplexsalzbildung. Die Lösung wird nun, nachdem die geringe Menge Ungelöstes abgesaugt worden ist, auf dem Wasserbade unter Zusatz von konzentriertem Ammoniak, sodaß die Lösung stets stark ammoniakalisch ist, eingedampft, und dann der fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei man als Hauptprodukt dunkelrote, unter dem Mikroskop als Tafeln erscheinende Kristalle erhält. Die Analyse[44]) dieser Verbindung ergibt die Formel:

$(NH_4)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 3\ H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	43,40%	43,58; 43,52%
Mo :	16,50%	15,76; 15,86%
NH_4:	6,18%	6,19; 6,22%

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab ein Produkt gleicher Zusammensetzung mit einem etwas geringeren Wassergehalt:

$(NH_4)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 2\ H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	44,70%	44,01%
Mo :	16,98%	17,01%
NH_4:	6,38%	6,03%

Dieses Ammoniumsalz einer Molybdänoxytribrenzcatechinsäure ist in Wasser mit tief dunkelroter Farbe äußerst leicht löslich. Beim Kochen tritt keine Hydrolyse ein, ein Zeichen dafür, daß ein ziemlich starkes Komplex vorliegen

---

[44]) Molybdän kann nicht durch Verglühen bestimmt werden, da neben dem Molybdäntrioxyd ein Teil elementarer Kohlenstoff zurückbleibt; ein stärkeres Erhitzen gibt einen Verlust an sich verflüchtigendem MoO_3. Zur Bestimmung des Molybdäns wird daher das Brenzcatechin durch Oxydation mit heißer konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniumnitrat entfernt, das Molybdän in der mit Wasser verdünnten Lösung in der bekannten Art durch Ammoniak und Schwefelammonium in das Sulfosalz übergeführt und durch verdünnte Schwefelsäure als Molybdäntrisulfid gefällt und schließlich nach dem Glühen als Molybdäntrioxyd gewogen. Der Kohlenstoff wird hier wie in allen folgenden halogenfreien Verbindungen durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure nach Messinger bestimmt. Das Ammonium schließlich bestimmt man nach der bekannten maßanalytischen Methode.

muß. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, ist es fast oder ganz unlöslich; schwach löslich ist die Verbindung in wasserfreiem Alkohol.

Es wurde auch versucht, das Ammoniumsalz direkt aus dem Ammoniummolybdänoxychlorid durch Zusatz von Brenzcatechin und konzentriertem Ammoniak zu dessen wässeriger Lösung darzustellen. Man erhielt durch fraktionierte Kristallisation dieser Lösung aber nie ein chlorfreies Produkt, trotzdem offenbar obige Verbindung dabei entstand, da die Kohlenstoff- und Molybdänwerte stets in demselben Verhältnis $C_{21} : Mo_1$ standen. Das Ammoniumsalz hat, wie daraus zu schließen ist, ungefähr die gleiche Löslichkeit wie das als Nebenprodukt entstehende Ammoniumchlorid und ist von ihm durch fraktionierte Kristallisation nicht zu trennen.

Das Ammoniumsalz entspricht vollständig in seiner Zusammensetzung dem von A. Rosenheim und E. Roehrich dargestellten Niobsalz $(NH_4)_2H\,[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$. Diese Analogie mit dem Niob schließt natürlich die mit dem Arsen und dem Antimon vollkommen aus, denn in den schon oben erwähnten Arsenbrenzcatechinverbindungen von R. F. Weinland und J. Heinzler und den Antimonbrenzcatechinverbindungen von R. F. Weinland und R. Schölder ist das fünfwertige Arsen und Antimon das Zentralatom, während beim Molybdän ebenso wie bei dem Niob das dreiwertige Radikal $(MoO)^{III}$ resp. $(NbO)^{III}$ als Zentralradikal anzusehen ist. Das entspricht allerdings den meisten bekannten Komplexverbindungen des fünfwertigen Molybdäns, in denen fast immer das Radikal $(MoO)^{III}$ angenommen werden muß, wie dies in der Einleitung ausführlich behandelt worden ist. Dann muß aber ein Teil, in diesem Falle 0,5 Mol Brenzcatechin, als eine Art Kristallbrenzcatechin angelagert angesehen werden, da unsere augenblicklichen Strukturanschauungen noch nicht so weit ausreichen, um uns ein anderes Bild von diesen wie von vielen solchen ähnlichen Verbindungen zu vermitteln. Gestützt wird die Annahme der Anlagerung noch durch die Zusammensetzung einiger der folgenden Verbindungen, die ebenfalls Salze der Molybdänoxytribrenzcatechinsäure sind und kein Kristallbrenzcatechin enthalten. Abschließendes aber kann darüber noch nicht gesagt werden.

2. Das Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz kann direkt aus der warmen wässerigen Ammoniummolybdänoxychloridlösung durch Zusatz warmer Brenzcatechin- und Kalilaugelösung im Verhältnis von einem Mol Ammoniummolybdänoxychlorid auf drei Mol Brenzcatechin und fünf Mol Kaliumhydroxyd gewonnen werden. Man erhält eine dunkelrotbraune Lösung, die man etwas auf dem Wasserbade eindampft und im Vakuumexsiccator fraktioniert auskristallisieren läßt. Man muß aber dafür Sorge tragen, daß die Lösung nicht zu weit eingedampft wird, da sonst zu leicht Oxydation des Brenzcatechins stattfindet und eine fast schwarze, nicht kristallisierende Schmiere entsteht. Durch vorsichtiges Arbeiten erhält man ein ganz chlorfreies, in kleinen schönen dunkelroten Tafeln kristallisierendes Produkt. Auch hier werden zwei Präparate mit etwas differierendem Wassergehalt erhalten:

$KH_2[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C :	41,78%	41,55; 41,42%
Mo :	15,92%	15,13; 15,33%
K :	6,47%	7,40; 7,09%

$KH_2[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C :	40,58%	40,81%
Mo :	15,45%	15,68%
K :	6,29%	6,85%

Diese Verbindung entspricht vollkommen dem zuerst dargestellten Ammoniumsalz, nur haben wir es hier mit einem primären Salz zu tun, während das Ammoniumsalz sekundär ist. Sie unterscheidet sich von der entsprechenden Niobverbindung durch die Zahl der angelagerten Brenzcatechinmoleküle, die in der Kaliumniobbrenzcatechinverbindung zwei Mol beträgt.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser sehr leicht mit dunkelroter Farbe, beim Erhitzen tritt wie bei dem Ammoniumsalz keine Hydrolyse ein. Wenig löslich ist sie in Aceton und warmem Alkohol — die Lösungen zeigen gelbrote Farbe —, während die Verbindung in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

3. Das Natriumsalz.

Die analogen Versuche mit Natronlauge verliefen anfangs ebenso wie bei der Darstellung der Kaliumverbindung. Man erhielt eine zuerst dunkelrote, dann aber bald braun und schließlich schwarz werdende Lösung, die beim Eindampfen nur einen dicken Sirup gab, der, ließ man ihn einige Tage im Eisschrank stehen, gelatinös erstarrte. In warmem Wasser löste er sich spielend leicht, aber infolge der leichten Löslichkeit des Natriumsalzes und der durch Natronlauge bedingten leichten Oxydationsfähigkeit des Brenzcatechins konnten keine Kristalle erhalten werden. Diese geringe Kristallisationsfähigkeit des Natriumsalzes stimmt mit den Erfahrungen bei anderen Reihen derartiger Komplexverbindungen ganz überein.

4. Das Thalliumsalz.

Ein gut kristallisiertes, leicht darstellbares Salz der Molybdänbrenzcatechinsäure ist das Thalliumsalz, das durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Thalliumnitrat in wässeriger Lösung als dunkelziegelroter Niederschlag ausfällt. Aus der Analyse[45]) ergibt sich die Formel:

$$Tl_2\,[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]\,\cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	18,67%	18,56; 18,30%
Mo :	12,46%	12,12; 12,45%
Tl :	52,92%	53,99; 53,88%.

Die Verbindung ist sowohl in kaltem wie in warmem Wasser wenig löslich; in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln ist sie vollkommen unlöslich.

Das Thalliumsalz gehört demnach einer zweiten Reihe von Molybdänbrenzcatechinaten an; es enthält ein zweiwertiges Anion von der Formel $[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]^{II}$ der Molybdäntrihydroxydibrenzcatechinsäure.

---

[45]) Das Thallium bestimmt man durch Behandlung der Substanz mit wenig Wasser und festem Jodkalium auf dem Wasserbade, am besten, indem man über Nacht stehen läßt. Der Niederschlag von Thalliumjodid wird mit 96prozentigem Alkohol nachgewaschen und im Aluminiumblock bei t = 175° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5. Das Guanidiniumsalz.

Trägt man in die siedende Lösung von einem Mol Ammoniummolybdänoxychlorid und drei Mol Brenzcatechin allmählich zweieinhalb Mol Guanidiniumcarbonat ein, kocht, bis der entstandene Niederschlag von Molybdänpenthydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, und läßt langsam abkühlen, so erhält man feine, zu Büscheln verwachsene rotbraune Nadeln, die in kaltem Wasser etwas löslich sind. In organischen Lösungsmitteln ist die entstandene Verbindung unlöslich, nur in Alkohol löst sie sich ein wenig mit gelbroter Farbe. Die Analyse dieser Verbindung ergibt die Formel:

$$(CN_3H_6)_2\,[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]\cdot 3\,H_2O\cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	31,28%	31,76; 31,45%
Mo :	17,87%	17,67; 17,99%
N_2 :	15,63%	15,30; 15,04%.

Es ist also das Guanidiniumsalz ein Salz des gleichen Komplexes, wie es bei dem Thalliumsalz erhalten worden ist.

Isoliert man aus dem Filtrat dieses Guanidiniumsalzes eine zweite Kristallisation, so ergibt die Analyse keine brauchbaren Werte, trotzdem das Produkt sich äußerlich nicht von dem ersten unterscheidet. Es ist wahrscheinlich bei dem längeren Stehen eine teilweise Umsetzung zu Ammoniumguanidiniummolybdänbrenzcatechinat eingetreten, denn beim Erhitzen einer Probe mit Alkali trat Geruch nach Ammoniak auf.

Wiederholt man den eben beschriebenen Versuch in derselben Weise nur in verdünnterer Lösung, so kristallisiert zunächst nichts aus. Dampft man etwas ein und läßt mehrere Tage stehen, so scheiden sich schöne wohl ausgebildete rotgelbe Tafeln und Nadeln aus, aus deren Analysenwerten sich die Formel ableitet:

$$(CN_3H_6)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3]\cdot 5\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	37,07%	36,90; 36,73%
Mo :	14,85%	15,09; 14,90%
N_2 :	12,97%	12,49; 12,68%.

Diese Verbindung entspricht also dem oben dargestellten Ammonium- und Kaliumsalze; das Komplex ist genau dasselbe, nur enthält diese Verbindung kein Brenzcatechin angelagert. Sie ist in kaltem Wasser weniger, in heißem sehr leicht löslich. Gegenüber organischen Lösungsmitteln verhält sie sich ebenso wie das zuerst beschriebene Guanidiniumsalz.

Es wurde auch versucht, das Guanidiniumsalz durch doppelte Umsetzung der Natriumsalzlösung mit Guanidiniumchlorid darzustellen. Man erhält teils schon in der Hitze, größtenteils aber erst nach dem Abkühlen einen braunschwarzen amorphen Niederschlag, der weder durch Stehenlassen noch durch Umkristallisieren kristallinisch erhalten werden kann und dementsprechend keine brauchbare Analysenwerte gibt.

6. Das Pyridiniumsalz.

Setzt man zu der ein Mol Ammoniummolybdänoxychlorid und drei Mol Brenzcatechin enthaltenden Lösung 5 Mol Pyridin hinzu, so erhält man eine dunkle Schmiere, die nach ca. zwei bis drei Wochen Stehen im Eisschrank in eine dunkelrotbraune kristalline Verbindung übergeht. Aus den Analysenwerten berechnet sich die Formel:

$$(C_5H_6N)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	53,09%	52,84; 52,89%
Mo :	15,17%	14,99; 15.25%
N_2 :	4,42%	4,51; 4,27%.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches erhielt man eine schwarze Schmiere, die sich erst nach ca. sechs Wochen teilweise umgesetzt hatte. Es war anzunehmen, daß diese Verbindung evtl. eine etwas andere Zusammensetzung haben würde, da sie in langen, dünnen, hellgelben Nadeln auskristallisiert war. Diese Vermutung wurde durch die Analyse bestätigt; man erhielt eine Verbindung, die dem Thalliumsalz und dem aus konzentrierter Lösung hergestellten Guanidiniumsalz entsprach, und der die Formel zukommt:

$(C_5H_6N)H\ [Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]$.

	Berechnet:	Gefunden:
C :	45,14%	44,61; 45,21%
Mo:	21,23%	21,44; 21,54%
N_2 :	3,10%	3,03; 3,12%.

Beide Verbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich. Gegenüber organischen Lösungsmitteln verhalten sie sich negativ; schwach lösend wirkt Aceton und heißer Alkohol.

Versuche, ein reines Hexamethylentetraminsalz darzustellen, verliefen negativ, da dieses zu leicht in Wasser löslich war. Das entstehende Produkt war stets durch das Hexamethylentetraminchlorid verunreinigt.

Die vorstehenden Versuche haben mit Sicherheit die Existenz eines innerkomplexen Molybdänbrenzcatechinanions erwiesen, und zwar ist festgestellt worden, daß zwei Reihen von Verbindungen vorliegen müssen. Die erste enthält das vollständig den Brenzcatechinaten des fünfwertigen Niobs entsprechende Anion $[MoO(C_6H_4O_2)_3]^{III}$, die zweite Reihe dagegen tritt zum ersten Mal beim Thalliumsalz auf und ist durch das Anion $[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]^{II}$ charakterisiert. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß besonders dreiwertige Elemente in ihren organischen Komplexverbindungen zwei Verbindungsreihen bilden können, die untereinander sehr nahe verwandt sind. Das dreiwertige Radikal $(MoO)^{III}$ kann nun seinem chemischen Verhalten nach sehr gut mit einem dreiwertigen Element, wie z. B. mit dem dreiwertigen Eisen, verglichen werden. So bildet dieses z. B. zwei Reihen von innerkomplexen Salicylsäureverbindungen, denen die Formeln $H\ [Fe(C_6H_4OCO_2)_2]$ und $H_3\ [Fe(C_6H_4OCO_2)_3]$ zukommen. Die Bildung des Radikals $(MoO)^{III}$ entsprechend dem Niob läßt sich durch den schwächer sauren Charakter des Molybdäns gegenüber dem Arsen und Antimon erklären.

b) Versuche mit Acetylaceton.

Den Orthodiphenolen verhalten sich in bezug auf die Bildung innerkomplexer Metallverbindungen sehr häufig die 1,3-Diketone, wie Acetylaceton, ganz analog, indem dabei mitunter reine Acetylacetonate oder teilweise durch Acetylaceton substituierte Komplexverbindungen entstehen. Diese

Tatsache gab Veranlassung, die Einwirkung von Acetylaceton in wässeriger und alkalischer Lösung auf das Ammoniummolybdänoxychlorid zu untersuchen. Man erhitzte ein Mol dieses Salzes mit drei Mol Acetylaceton und fünf Mol Ammoniak bis zum Entstehen einer rotbraunen Schmiere, die sich aber beim Stehen im Eisschrank nur teilweise zu gelbroten Kristallen umsetzte, während ein großer Teil amorph blieb, wahrscheinlich als Molybdänpenthydroxyd, das durch Hydrolyse des schwach innerkomplexen Acetylacetonats — denn ein Komplex muß sich ja infolge der tiefen Rotfärbung der Lösung gebildet haben — entstanden ist. Versuche, die Verbindung durch Ausschütteln der Schmiere mit Chloroform zu isolieren, verliefen negativ, da der Rückstand, der zwar unter dem Mikroskop aus gut erkennbaren gelbroten Nadeln bestand, zu gering war, um eine Analyse durchführen zu können.

Um eine Hydrolyse zu vermeiden, wurde zunächst das Ammoniummolybdänoxychlorid mit Acetylaceton 1—2 Minuten gekocht, wobei die Lösung gelbrote Färbung annahm. Dann wurde abgekühlt und vorsichtig mit Ammoniak solange versetzt, bis ein geringer Ueberschuß in der Lösung verblieb. Es schieden sich dabei unter Bildung einer tief rot gefärbten Lösung Ammoniumchloridkristalle ab, die durch wenig Wasser in Lösung gebracht wurden, während das entstandene rote Oel durch Reiben kristallinisch erstarrte. Die Verbindung ist chlorhaltig und enthält nur 1,62% Ammonium, ein Zeichen dafür, daß kein Acetylacetonat vorliegen kann. Es besteht aber die Möglichkeit, daß sich eine einfache Acetylacetonverbindung des fünfwertigen Molybdäns gebildet hat, deren Zusammensetzung aber aus den gefundenen Analysenwerten nicht ermittelt werden konnte. Schüttelt man die Verbindung mit Chloroform aus, so erhält man gelbrote Kristalle, deren Analysenwerte ebenfalls nicht brauchbar sind. Aus ihnen berechnet sich ungefähr die Verbindung:

$$Mo(OH)_3(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot$$

Sie ist noch etwas chlorhaltig, in Wasser unlöslich und in Aether fast unlöslich.

Da durch Zusatz von Ammoniak leicht Hydrolyse der Verbindung eintritt, wurde versucht, den abzuspaltenden

Chlorwasserstoff durch Natriumcarbonat zu binden. Man erhitzt ein Mol Ammoniummolybdänoxychlorid 1—2 Minuten lang mit drei Mol Acetylaceton, läßt abkühlen und gibt tropfenweise bis fast zur Neutralisation, sodaß aber die Lösung noch ziemlich stark nach Acetylaceton riecht, die berechnete Menge kalter stark konzentrierter Natriumcarbonatlösung hinzu. Es bildet sich eine dunkelrotbraune Schmiere, die sich aber nach ganz kurzer Zeit zu dunkelgelbroten Kristallen umsetzt. Der Niederschlag muß aber sofort abgesaugt werden, da er sich während des Stehens, schneller noch durch Erhitzen, zum großen Teil zersetzt; er färbt sich hellgelb, offenbar unter Bildung der Acetylacetonverbindung des sechswertigen Molybdäns. Die Analysenwerte stimmen auf die Formel:

$$Mo(OH)_3(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	30,85%	30,95; 30,70%
Mo:	24,60%	25,17; 24,93%.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, aber zum Teil in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. in Benzol, löslich mit dunkelroter Farbe, wobei aber auch nach kurzer Zeit Gelbfärbung unter Oxydation eintritt.

Es zeigt sich also, daß hier offenbar keine komplexe anionische Verbindung entsteht, sondern ein einfaches Acetylacetonat des fünfwertigen Molybdäns oder des zweiwertigen Restes $(Mo(OH)_3)^{II}$.

Der Versuch, das Acetylaceton durch Acetessigester zu ersetzen, führte zu keiner charakteristischen Verbindung.

Endlich verliefen auch Versuche aus wässerigen Lösungen komplexe Salicylate analog den Brenzcatechinaten darzustellen, negativ, und zwar zeigte sich hierbei, daß dies an der außerordentlich leichten Hydrolysierbarkeit des fünfwertigen Molybdäns liegt, die bei der Bildung starker Komplexe wie bei den Brenzcatechinaten zwar in den Hintergrund tritt, die Bildung schwächerer Komplexe aber verhindert, und daher gelang es im folgenden, aus alkoholischen Lösungen bei Vermeidung von Wasser innerkomplexe Salicylate zu erhalten.

II. Bildung innerkomplexer Verbindungen aus alkoholischen Lösungen.

a) Komplexe Salicylate.

Da, wie wir eben gesehen haben, komplexe Salicylate des fünfwertigen Molybdäns zum Unterschied von den stark komplexen Brenzcatechinaten in wässerigen Lösungen sich nicht bildeten, offenbar deswegen, weil die etwa entstehenden schwächer komplexen Verbindungen vor ihrer Entstehung dabei hydrolytisch zersetzt werden, so mußte versucht werden, dieselben in nicht wässerigen, nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln darzustellen. In diesem Falle könnte die Reaktion möglicherweise ähnlich verlaufen wie beim fünfwertigen Antimon. A. Rosenheim und W. Loewenstamm[46]) erhielten durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Salicylsäure in siedendem Tetrachlorkohlenstoff eine gut kristallisierte Tetrachlorantimonsalicylsäure $SbCl_4OC_6H_4COOH$, die nach neueren Untersuchungen als innerkomplexe Verbindung aufgefaßt werden muß, in der nämlich die fünfte Hauptvalenz des Antimons durch den Hydroxylsauerstoff der Salicylsäure gebunden ist, während eine Nebenvalenz des sechszähligen Antimons den zweiwertigen Sauerstoff der Carboxylgruppe bindet.

Ließ man nun Molybdänpentachlorid in wasserfreiem Aether suspendiert auf ein Mol Salicylsäure derart einwirken, daß die Suspension unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht wurde, so trat infolge des niedrigen Siedepunktes des Aethers gar keine Reaktion ein, während bei Ersatz des Aethers durch Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff eine langsam verlaufende Reaktion einsetzte, wie dies durch die Chlorwasserstoffentwicklung dokumentiert wird. Nach mehrtägigem Sieden entstand ein bräunlich dunkles, kristallines Produkt, das jedoch offenbar noch geringe Mengen Salicylsäure als Verunreinigung enthielt und beim Trocknen sehr hygroskopisch war. Die Analyse dieses Produktes führte zwar naturgemäß nicht zu einwandfreien Werten, sprach aber dafür, daß in der Verbindung auf ein

[46]) A. Rosenheim u. W. Loewenstamm: Ber. 35, 1115 (1902).

Mol Salicylsäure ein Atom Molybdän und 2 Atome Chlor enthalten waren, und diese Vermutung bestätigte sich später bei dem Ersatz der freien Salicylsäure durch Salicylsäuremethylester, der zum Unterschied von der Salicylsäure selbst in Schwefelkohlenstoff löslich, zu einem gut kristallinen reinen Produkte führte, dessen Analyse das gleiche Molekularverhältnis ergab. Es sei betreffs dieser Verbindung, die eingehender weiter unten beschrieben wird, vorweg genommen, daß sie auf die Formel $Mo(OH)_2Cl_2 \cdot OC_6H_4COOCH_3$ stimmt, daß hier also die ganz analoge Reaktion eingetreten war wie beim Antimonpentachlorid, aber daß in der Verbindung der Eigenart des Molybdäns entsprechend das Radikal ($SbCl_4$) der Antimonverbindung ersetzt zu denken ist durch das Radikal ($Mo(OH)_2Cl_2$) der Molybdänverbindung.

Der mit der Salicylsäure erhaltene schmierige Rückstand ließ sich in absolutem Alkohol spielend lösen und ergab dann bei Zusatz von Basen sehr schöne gelbrote, kristallisierte Verbindungen, die sich als Salze einer Molybdänchlorsalicylsäure, wenn auch komplizierterer Zusammensetzung als die Antimonverbindung, erwiesen. Diese Salze sind auf diesem Wege allerdings nicht sehr rein erhalten worden; sie lassen sich aber direkt aus alkoholischer Lösung gewinnen.

1. Das Pyridiniumsalz.

Zur Darstellung des Pyridiniumsalzes wurde zu der alkoholischen Lösung von einem Mol Salicylsäure ein Mol Molybdänpentachlorid hinzugefügt, wobei die Lösung unter starker Chlorwasserstoffentwicklung sich dunkelrot färbte. Man erhitzt etwas, wobei die Farbe in smaragdgrün umschlägt. Zusatz von einem Mol Pyridin, in absolutem Alkohol gelöst, gibt Dunkelrotbraunfärbung der Lösung, ein Zeichen für die Bildung einer komplexen Verbindung. Diese scheidet sich in schönen gelbroten Kristallen nach mehreren Stunden Stehen in der Kälte aus. Man saugt sie ab und trocknet sie auf Ton, nachdem man sie mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen hat. Aus den Analysenwerten berechnet sich die Formel:

$(C_5H_6N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_4COO] \cdot$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	27,17%	27,03; 27,08%
Mo:	25,58%	26,04; 26,03%
Cl :	23,64%	23,72; 23,50%
N_2 :	3,73%	3,75; 3,85%.

Die Verbindung löst sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig mit schwach gelber Farbe; in kochendem Alkohol dagegen ist sie leicht löslich. In Wasser ist sie ebenfalls wenig löslich, bei längerem Erhitzen tritt Trübung unter Hydrolyse ein. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist sie vollkommen unlöslich, und in Aceton schließlich löst sie sich ein wenig auf.

2. Das Chinoliniumsalz.

In ganz analoger Weise wird das Chinoliniumsalz dargestellt. Man erhält dunkelrotgelbe, wohl ausgebildete Kristalle in Form von Nadeln, deren Analysenwerte eine dem Pyridiniumsalz entsprechende Formel ergeben:

$(C_9H_8N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_4COO] \cdot$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	35,28%	37,85; 37,01%
Mo:	22,75%	22,00; 21,93%
Cl :	20,57%	19,10; 19,20%
N_2 :	3,29%	4,02; 3,58%.

Der Verbindung haftet noch etwas Chinolin an, das sich aber durch Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht vollständig entfernen läßt; daher erhält man bei der Analyse zu hohe Kohlenstoff- und Stickstoffwerte. Gegenüber Wasser und den organischen Lösungsmitteln verhält sich das Chinoliniumsalz genau so wie das Pyridiniumsalz.

b) Komplexe o-Kresotinate.

Es wurden nun zur Kontrolle der eben beschriebenen ziemlich schwach komplexen, kompliziert zusammengesetzten Salicylsäureverbindungen versucht, diese durch andere Oxysäuren, so z. B. durch die o-Kresotinsäure, zu ersetzen.

Die Reaktion verlief ganz entsprechend, und man erhielt ebenfalls gut kristallisierte, gelbrote Produkte, die ein den Salicylaten entsprechendes Anion von der Formel

$$[Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_3CH_3COO]^{II}$$

enthielten. Dargestellt wurden hier ebenfalls das Pyridinium- und das Chinoliniumsalz.

1. Das Pyridiniumsalz.

Man löst ein Mol o-Kresotinsäure in absolutem Alkohol auf, filtriert, da die Lösung etwas trübe ist, und gibt ein Mol Molybdänpentachlorid hinzu. Nachdem die starke Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man etwas, bis die Lösung grün geworden ist. Zusatz von einem Mol Pyridin in absolutem Alkohol gelöst gibt ebenso wie bei der Darstellung der Salicylate einen Farbumschlag nach dunkelrotbraun. Nach kürzerem oder längerem Stehen, je nach der Menge des verwendeten Alkohols, kristallisiert ein gelbrotes Produkt aus, dessen Analysenwerte der Verbindung entsprechen:

$$(C_5H_6N)_2\,[Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_3CH_3COO]\cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C :	28,25%	28,34;	28,76%
Mo:	25,10%	24,56;	25,16%
Cl :	23,23%	23,65;	23,35%
N_2 :	3,66%	4,03;	3,79%.

Die Verbindung wird durch kaltes sowie durch heißes Wasser bald hydrolytisch gespalten. Es tritt Abscheidung von amorphem Molybdänpentahydroxyd ein. In kaltem Alkohol löst sich die Verbindung wenig auf, in heißem dagegen leicht mit gelbroter Farbe. Aceton löst ziemlich leicht mit gelber Farbe; dagegen verhält sie sich wasserfreiem Aether und Benzol gegenüber als vollkommen unlöslich.

2. Das Chinoliniumsalz.

Das Chinoliniumsalz wird ganz entsprechend den vorhergehenden Salzen gewonnen. Es scheidet sich langsamer als das analoge Pyridiniumsalz ab, und zwar zum größten

Teil zunächst ölig; durch Reiben und weiteres Stehenlassen wird es aber leicht kristallisiert von gelbroter Farbe erhalten. Aus seinen Analysenwerten läßt sich die Formel berechnen:

$(C_9H_8N)_2[Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_3CH_3COO] \cdot$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	36,10%	36,53; 36,25%
Mo:	22,21%	21,87; 22,00%
Cl :	20,53%	20,79; 20,42%
N_2 :	3,24%	3,49; 3,53%.

In seiner Löslichkeit verhält es sich ganz ebenso wie das Pyridinium-o-Kresotinat.

An der Zusammensetzung dieser Verbindungsreihe ist nach der Darstellung und den gut stimmenden Analysenwerten der vier beschriebenen Salze sicher nicht zu zweifeln, zumal dieselben durch ihr charakteristisches Aeußeres und ihr Verhalten sich als chemisch reine Verbindungen charakterisieren. Die Formeln der komplexen Anionen sind sehr eigenartig und es läßt sich über ihre Konstitution nichts Bestimmtes aussagen, aber man kann darauf hinweisen, daß dieselben sich der Zusammensetzung nach als Molekularverbindungen einer Molybdänoxychlorsalicylsäure formulieren lassen, z. B. das Pyridiniumsalz:

$(C_5H_6N)[Mo(OH)_3Cl_3] \cdot (C_5H_6N)[Mo(OH)_2Cl_2OC_6H_4COO] \cdot$

Bei dieser Formulierung würden sich die vier untersuchten Verbindungen als Salze der Molybdänchlorsalicylsäure dokumentieren, die, wie oben erwähnt, der Tetrachlorantimonsalicylsäure entspräche. Ein Beweis für diese Auffassung als Molekularverbindung ist natürlich nicht zu erbringen.

c) Komplexe Oxalate.

Wendet man bei den eben beschriebenen Versuchen anstelle der Oxysäuren die mit zwei Mol Wasser kristallisierende Oxalsäure an, so erhält man ebenfalls wohl charakterisierte kristalline Produkte, die im Anion neben dem Oxalsäurerest noch Chloratome enthalten. Dieses Anion ist ähnlich wie bei den Salicylaten und den o-Kresotinaten

zusammengesetzt, enthält aber auf einen Oxalsäurerest nur vier Chloratome und berechnet sich aus den gefundenen Werten als:

$$[Mo_2O_3Cl_4(C_2O_4)]^{II}$$

Es wurden hiervon wiederum das Pyridinium- und das Chinoliniumsalz isoliert.

1. Das Pyridiniumsalz.

Für die Gewinnung des Pyridiniumsalzes gibt man zu der absolut alkoholischen Lösung von einem Mol $C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$ ein Mol Molybdänpentachlorid hinzu, erwärmt, nachdem das Chlorwasserstoffgas entwichen ist, bis die Lösung grün geworden ist — bei diesen Versuchen tritt Grünfärbung fast sofort infolge des Wassergehaltes der Oxalsäure ein — und gibt dann schließlich die alkoholische Lösung von einem Mol Pyridin hinzu, wodurch nach ganz kurzer Zeit Dunkelrotbraunfärbung der Lösung und Abscheidung eines rotbraunen Oeles, das beim Rühren aber leicht kristallin erstarrt, stattfindet. Die gefundenen Analysenwerte geben die Formel:

$$(C_5H_6N)_2\,[Mo_2O_3Cl_4(C_2O_4)] \cdot 2\,H_2O \cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:
C_2O_4 :	13,21%	13,16; 13,01%
Mo :	28,76%	29,01; 29,14%
Cl :	21,32%	20,24; 20,44%
N_2 :	4,21%	4,31; 4,03%.

Das Produkt löst sich in kaltem Wasser leicht mit rotbrauner Farbe, beim Kochen tritt jedoch wie bei den anderen soeben beschriebenen Verbindungen nach einiger Zeit Hydrolyse ein. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ist die Verbindung vollkommen unlöslich.

2. Das Chinoliniumsalz.

In ganz analoger Weise wird nun schließlich noch das Chinoliniumsalz gewonnen. Es scheidet sich ebenso wie das Pyridiniumsalz zunächst als rotbraunes Oel ab, das aber nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Aus den ge-

fundenen Analysenwerten berechnet sich die dem Pyridiniumsalz entsprechende Formel:

$(C_9H_8N)_2\ [Mo_2O_3Cl_4(C_2O_4)] \cdot 1\ H_2O \cdot$

	Berechnet:	Gefunden:
C_2O_4 :	11,76%	11,58; 11,64%
Mo :	25,60%	25,09; 25,35%
Cl :	18,97%	18,40; 18,65%
N_2 :	3,78%	3,93; 3,77%.

Gegenüber Wasser und den organischen Lösungsmitteln verhält sich die Verbindung genau so wie das entsprechende Pyridiniumsalz.

Beide Salze unterscheiden sich von den komplexen Salicylaten und o-Kresotinaten durch eine noch leichtere Hydrolysierbarkeit; schon geringes Erhitzen genügt, um Trübung und Abscheidung von Molybdänpenthydroxyd hervorzurufen.

Bei einem Versuche, ein Hexamethylentetraminsalz der Salicylatreihe darzustellen, wurde ein bemerkenswertes Doppelchlorid vom fünfwertigen Molybdän erhalten. Man gab zu der alkoholischen Lösung von äquivalenten Mengen Salicylsäure und Pentachlorid die entsprechende Menge Hexamethylentetramin in absolutem Alkohol gelöst hinzu; es fiel sofort ein feiner gelber, kristalliner Niederschlag in großen Mengen aus, der, nachdem er eine Weile im Eisschrank gestanden hatte, abgesaugt, mit Alkohol etwas nachgewaschen und schließlich auf Ton getrocknet wurde. Die qualitative Analyse ergab, daß keine Salicylsäure in dem Produkt enthalten war. Eine Wiederholung dieses Versuches bei Abwesenheit von Salicylsäure zeigte dasselbe Resultat. Aus den gefundenen Analysenwerten berechnet sich ein kompliziert zusammengesetztes Doppelchlorid von der Formel:

$((CH_2)_6N_4)_3H_3\ [Mo_2O_3Cl_7] \cdot 6\ H_2O \cdot$

	Berechnet:	Gefunden:
Mo :	18,84%	18,94; 19,07%
Cl :	24,40%	24,73; 24,52%
N_2 :	16,48%	16,54; 16,25%.

Das gelbe Doppelchlorid ist eine ganz schwach komplexe Verbindung; sie löst sich in kaltem Wasser spielend

leicht auf; nach kurzem Stehen, beim Erwärmen sofort, tritt Hydrolyse ein. Gegenüber organischen Lösungsmitteln verhält sie sich vollkommen unlöslich.

C. Die Einwirkung des Molybdänpentachlorides auf Phenole.

Die Bildung und vor allem die chemische Zusammensetzung der Brenzcatechinate des fünfwertigen Molybdäns zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit der der Brenzcatechinate des fünfwertigen Niobs; so ist besonders die Zusammensetzung des Ammoniumsalzes bei beiden Verbindungsreihen genau die gleiche, während die Zusammensetzung der anderen Salze nur wenig voneinander abweicht. Betrachtet man dagegen die Einwirkung der Pentachloride auf die Salicylsäure — das Niobpentachlorid gibt eine von A. Rosenheim und E. Roehrich[47]) zuerst dargestellte chlorfreie Verbindung von der Formel $Nb(OH)_3(C_6H_4OCOO)_2$, während das Molybdänpentachlorid eine chlorhaltige Verbindung bildet, bei der wahrscheinlich auf ein Mol Salicylsäure ein Atom Molybdän und zwei Atome Chlor kommen, und die im folgenden noch näher beschrieben werden wird —, so läßt sich auf Grund dieser Reaktion eher ein Vergleich mit dem Antimon ziehen, das ja bekanntlich die schon erwähnte von A. Rosenheim und W. Loewenstamm[48]) dargestellte Tetrachlorantimonsalicylsäure durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Salicylsäure bildet.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß die Chloride vieler Metalle, so Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Eisentrichlorid usw., nicht nur mit der Salicylsäure charakteristische Verbindungen liefern, sondern auch mit vielen anderen organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Reaktion treten, wobei nach Untersuchungen von A. Rosenheim meistens zunächst nur Additionsprodukte, bei längerer Einwirkung dagegen Substitutionsprodukte der Chloride entstehen, bei denen ein oder mehrere Chloratome durch organische Reste ersetzt

[47]) A. Rosenheim u. E. Roehrich: Z. anorg. allg. Chem. 204, 342 (1932).

[48]) A. Rosenheim u. W. Loewenstamm: Ber. 35, 1115 (1902).

sind. So haben H. Funk und K. Niederländer[49]) derartige intensiv gefärbte Verbindungen vom fünfwertigen Niob durch Einwirkung von Niobpentachlorid auf Phenole in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel von der allgemeinen Formel

$$NbCl_m(OR)_n$$

erhalten.

Bei der teilweisen Analogie des fünfwertigen Molybdäns mit dem fünfwertigen Niob war es nun möglich, daß ersteres unter denselben Bedingungen analog reagieren würde.

Bringt man Molybdänpentachlorid mit Phenolen in einem wasserfreien Lösungsmittel zusammen — es bewährte sich hier genau so wie bei den Versuchen von H. Funk und K. Niederländer der Schwefelkohlenstoff am besten —, so tritt nach kurzer Zeit eine mehr oder minder heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein, die durch Erhitzen auf dem Wasserbade fast zu Ende geführt werden kann. Aus den erhaltenen tief dunkelrot bis schwarz gefärbten Lösungen ließen sich wohl charakterisierte, gut kristalline, meist dunkel gefärbte Produkte isolieren.

a) Molybdänpentachlorid und Phenol.

Der von H. Funk und K. Niederländer dargestellten Verbindung aus Niobpentachlorid und Phenol kommt die Formel $Nb(OC_6H_5)_4Cl$ zu; auf ein Mol Niob kommen also vier Mol Phenol. Da nun das fünfwertige Molybdän in den Brenzcatechinaten dem fünfwertigen Niob entspricht, so lag, da das Molybdänpentachlorid ebenfalls mit Phenol reagierte, die Vermutung nahe, für die entstehende Molybdänchlorphenolverbindung eine analoge Formel annehmen zu müssen.

Man löst daher vier Mol Phenol in Schwefelkohlenstoff auf und trägt dann in der Kälte ein Mol Molybdänpentachlorid ein, wodurch sofort lebhafte Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung hervorgerufen wird, die durch Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler nach ca. einer Stunde schon fast vollständig zu Ende geführt war.

[49]) H. Funk und K. Niederländer: Ber. 61, 249, 1385 (1928), Ber. 62, 1688 (1929).

In der dunkelvioletten Lösung hatte sich schon ein großer Teil der zu Nadeln ausgebildeten Kristalle abgeschieden, die nach dem Abkühlen abgesaugt und mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff nachgewaschen wurden. Aus dem Filtrat konnte man nach dem Abdestillieren eines Teiles Schwefelkohlenstoff eine zweite genau gleiche Kristallisation erhalten. Die Kristalle sind dunkelrot gefärbt und nehmen an der Luft einen grünlichen Schimmer an. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in heißem dagegen lösen sie sich leicht mit rotbrauner Farbe. Auch bei längerem Erhitzen bleibt die Lösung klar, es scheint also keine Hydrolyse einzutreten. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht in Aceton, wenig in Alkohol, und in Aether schließlich ist sie vollkommen unlöslich. Aus den Analysenwerten berechnet sich die Formel:

$$MoCl_2(OC_6H_5)_3 \cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	48,40%	48,10; 48,20%
Mo:	21,53%	21,35; 21,23%
Cl :	16,29%	16,01; 16,38%.

Es hat also beim Molybdänpentachlorid im Vergleich zum Niobpentachlorid eine geringere Substitution des Chlors durch den Phenolrest stattgefunden.

b) Molybdänpentachlorid und m-Kresol.

Eine ganz entsprechende Verbindung erhält man bei der Einwirkung von Pentachlorid auf m-Kresol in Schwefelkohlenstofflösung. Nach zweistündigem Erhitzen ist auch hier der größte Teil Chlorwasserstoff entfernt, und es scheiden sich während der Reaktion und besonders beim Abkühlen aus der dunkelviolett gefärbten Lösung schwarzviolette Kristalle in feinen Nadeln ab. Die Verbindung löst sich ebenfalls teils mehr, teils weniger in vielen organischen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Aceton, mit dunkelroter Farbe auf; Alkohol löst wenig mit brauner Farbe. In kaltem Wasser ist das Produkt unlöslich, in heißem und kochendem dagegen löst es sich mit brauner Farbe auf, wahrscheinlich unter Zer-

setzung, denn die Lösung trübt sich schwach. Die Analysenwerte ergeben eine der Phenolverbindung ganz entsprechende Formel:

$MoCl_2(OC_6H_4CH_3)_3$ ·

	Berechnet:	Gefunden:
C :	51,64%	51,18%
Mo:	19,68%	19,50; 19,28%
Cl :	14,55%	14,37%.

c) Molybdänpentachlorid und p-Kresol.

Läßt man schließlich das Molybdänpentachlorid auf p-Kresol einwirken, so erhält man wieder eine ebenso verlaufende Reaktion; das entstehende Produkt ist gut kristallisiert und von dunkelgrün-violetter Farbe. Gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Alkohol, Aceton und Aether, verhält es sich als eine vollkommen unlösliche Verbindung, nur Schwefelkohlenstoff löst etwas mit dunkelroter Farbe. In kaltem Waser ist dieser Stoff unlöslich; heißes Wasser dagegen gibt Gelbfärbung und Zersetzung. Die Analysenwerte lassen dieselbe Summenformel wie bei der m-Kresolverbindung errechnen:

$MoCl_2(OC_6H_4CH_3)_3$ ·

	Berechnet:	Gefunden:
C :	51,64%	51,05%
Mo:	19,68%	19,63%
Cl :	14,55%	14,85%.

d) Molybdänpentachlorid und Thiophenol.

Da die Reaktion des Molybdänpentachlorides mit den einfachen Phenolen so glatt verlief, versuchte man, entsprechende Verbindungen mit dem durch Schwefel substituierten Phenol, dem Thiophenol, zu isolieren.

Man löst zu diesem Zwecke vier Mol Thiophenol in Schwefelkohlenstoff auf und gibt ein Mol Molybdänpentachlorid in der Kälte hinzu, wobei nur geringe Reaktion eintritt; durch Erhitzen am Rückflußkühler wird die Chlorwasserstoffentwicklung stärker und man erhitzt nun so

lange, bis diese — nach Ablauf mehrerer Tage — nur noch ganz schwach ist. Während der Reaktion scheiden sich schwarz gefärbte Kristalle ab, die in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich sind. In den meisten organischen Lösungsmitteln lösen sie sich nur ganz wenig auf, ebenso in Wasser, durch welches bei längerem Erhitzen Hydrolyse eintritt. Der Verbindung haftet stets noch etwas, wenn auch nur in geringem Maße, der unangenehme Geruch des Thiophenols an. Die Formel dieses Produktes ergibt sich aus den Analysenwerten als:

$Mo(OH)Cl_3(SC_6H_5)$ ·

	Berechnet:	Gefunden:
C :	21,91%	21,56; 21,38%
Mo:	29,17%	28,78; 28,65%
Cl :	32,40%	32,10; 31,85%.

Das Thiophenol wirkt also weniger stark substituierend als das Phenol und dessen einfache Homologe. Es tritt sogar infolge des chemischen Charakters des fünfwertigen Molybdäns Abspaltung eines Chloratoms ein und dafür Ersatz durch eine Hydroxylgruppe.

e) Molybdänpentachlorid und β-Naphtol.

Die eben beschriebenen Versuche zeigten, daß das fünfwertige Molybdän mit Phenolen Verbindungen zu bilden vermag, die denen des fünfwertigen Niobs entsprechen; nur unterscheiden sie sich etwas von ihnen in bezug auf die Anzahl der in die Reaktion eingegangenen organischen Reste. Bei Anwendung von β-Naphthol verläuft die Reaktion ganz analog.

H. Funk und K. Niederländer haben eine β-Naphtholverbindung des fünfwertigen Niobs von der Formel $Nb(OC_{10}H_7)_3Cl_2$ dargestellt. Es wurde daher für die Darstellung der entsprechenden Molybdänverbindung derselbe Ansatz gemacht; es kommen demnach auf ein Mol Molybdänpentachlorid 3 Mol β-Naphthol. Man erhält hierbei aber infolge der Unlöslichkeit des β-Naphthols in Schwefelkohlenstoff kein reines Produkt. Die Reaktion verläuft äußerst langsam und man muß mehrere Tage erhitzen. Versuche, das überschüssige β-Naphthol durch Alkohol,

Aether, Benzol oder Chloroform herauszulösen, verliefen negativ, da in Alkohol die Verbindung sich leichter mit tief dunkelroter Farbe löst als das β-Naphthol; Aether, Benzol und Chloroform lösen zwar das β-Naphthol scheinbar gut heraus, rufen aber zugleich ein Verschmieren der Substanz hervor.

Es wurde daher, um einen Ueberschuß an β-Naphthol zu vermeiden, der Versuch mit nur zwei Mol β-Naphthol auf ein Mol Pentachlorid wiederholt. Nach ca. 14tägigem Erhitzen kann man unter dem Mikroskop keine β-Naphtholkristalle mehr in dem gebildeten kristallinen Produkt erkennen. Man saugt ab, trocknet und analysiert[50]). Die Werte ergeben eine Verbindung, in der zwei Chloratome des Pentachlorides durch β-Naphthol und ein Atom Chlor durch eine Hydroxylgruppe infolge Hydrolyse substituiert sind. Man kommt also zu der folgenden Formel:

$$Mo(OH)Cl_2(OC_{10}H_7)_2 \cdot$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C :	51,05%	50,96;	50,82%
Mo:	20,42%	19,68;	19,89%
Cl :	15,10%	15,00;	15,25%.

Die β-Naphtholverbindung ist in kaltem sowie in heißem Wasser fast unlöslich.

f) Molybdänpentachlorid und Salicylsäuremethylester.

Die Salicylsäure, die in wässeriger Lösung nicht imstande ist, Komplexsalze in der Art der Brenzcatechinate zu bilden, reagiert aber mit Molybdänpentachlorid in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, unter Bildung einer der Tetrachlorantimonsalicylsäure entsprechenden Verbindung. Allerdings ist es nicht gelungen, dieses Produkt rein zu isolieren, sondern man erhielt stets, wie schon früher angegeben wurde, ein braunschwarzes schmieriges, hygroskopisches Produkt. Wendet man dagegen an Stelle der Salicylsäure den im Gegensatz zu dieser in Schwefelkohlenstoff lös-

[50]) Chlor muß im Einschlußrohr nach Carius bestimmt werden, da beim Erhitzen der Verbindung mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure ein Nitrierungsprodukt des ß-Naphthols gebildet wird, das schwer zu entfernen ist.

lichen Salicylsäuremethylester an, so erhält man ein gut charakterisiertes Produkt, dem, wie oben schon erwähnt, die Formel zukommt:

$$Mo(OH)_2Cl_2OC_6H_4COOCH_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C :	27,28%	26,95; 26,93; 27,10%
Mo:	27,28%	27,03; 27,54%
Cl :	20,18%	20,65; 20,45%.

Die Reaktion zwischen Molybdänpentachlorid und dem Ester verläuft in der Kälte äußerst langsam und wird durch Erhiten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler etwas beschleunigt. Man muß immerhin zwei bis drei Tage erhitzen, um eine nennenswerte Ausbeute zu erhalten. Das kristalline Produkt muß dann schnell abgesaugt und auf Ton getrocknet werden, da es sehr leicht zerfließt und sich durch die Luftoxydation wahrscheinlich zersetzt. Der Molybdändioxydichlorsalicylsäuremethylester löst sich in Aceton und Alkohol mit dunkelblaugrüner Farbe, in Aether ist die Verbindung nur wenig löslich und in Schwefelkohlenstoff schließlich ist sie vollkommen unlöslich. Kaltes Wasser löst ebenfalls nicht, heißes dagegen etwas mit blaugrüner Farbe; bei längerem Erhitzen der Lösung tritt Blaufärbung ein.

g) Molybdänpentachlorid und Brenzcatechin.

Die allgemeine Neigung des Brenzcatechins zur Bildung innerkomplexer Verbindungen in wässerigen Lösungen ist im vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden. Die hier ausgeführten Versuche mit Phenolen ließen es möglich erscheinen, daß das Brenzcatechin auch bei Abwesenheit von Wasser einfach unter Bildung von Molybdänphenolaten reagieren würde. Und tatsächlich trat bei Zusatz von Brenzcatechin zu einer Schwefelkohlenstofflösung von Molybdänpentachlorid eine Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein, bei der sich schwarze Kristalle abschieden, die aber ebenso wie bei der Reaktion mit der Salicylsäure durch die Unlöslichkeit von Brenzcatechin verzögert und erschwert wurde. Durch längeres Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde die Reaktion nach Möglichkeit zu Ende geführt, und es wurde dann aus dem abgesaugten und getrockneten Reaktionspro-

dukt durch Extraktion mit wasserfreiem Aethyläther das überschüssige Brenzcatechin so weit wie möglich herausgelöst. Immerhin konnte hierdurch auch kein ganz einheitliches Produkt gewonnen werden. Aber die Analyse von zwei verschiedenen Darstellungen sprechen dafür, daß ein Brenzcatechinat des fünfwertigen Molybdäns entsteht, in dem die fünf Valenzen durch den Brenzcatechinrest $(C_6H_4O_2)^{II}$ abgesättigt sind, sodaß dieser Verbindung wahrscheinlich die Formel zukommt:

$$Mo_2(C_6H_4O_2)_5.$$

Die erhaltenen Produkte enthalten außerdem eine geringe Menge Chlor, und man kann nichts Bestimmtes darüber aussagen, ob hier noch Chlorwasserstoff absorbiert oder chemisch gebunden vorhanden ist. Es berechnen sich für die in Erwägung zu ziehenden Formeln die folgenden Werte:

	C	Mo	Cl
$Mo_2(C_6H_4O_2)_5$:	49,18%	26,23%	
$Mo_2(C_6H_4O_2)_5 \cdot 1\,HCl$:	46,83%	24,98%	4,62%
$Mo_2(C_6H_4O_2)_5 \cdot 2\,HCl$:	44,72%	23,85%	8,93%.

Die Analysen der beiden Präparate ergaben die folgenden Werte:

Versuch 1:

0,1282 g	Sbst.	ergaben	0,2078 g	CO_2	entspr.	44,21% C
0,1950 g	„	„	0,0674 g	MoO_3	„	23,04% Mo
0,2167 g	„	„	0,0389 g	AgCl	„	4,44% Cl

Versuch 2:

0,1227 g	Sbst.	ergaben	0,1752 g	CO_2	entspr.	38,94% C
0,1330 g	„	„	0,1896 g	CO_2	„	38,88% C
0,2296 g	„	„	0,0818 g	MoO_3	„	23,76% Mo
0,2262 g	„	„	0,0812 g	MoO_3	„	23,93% Mo
0,2137 g	„	„	0,0478 g	AgCl	„	5,54% Cl
0,2357 g	„	„	0,0563 g	AgCl	„	5,90% Cl

Diese Ergebnisse sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit, abgesehen von den Kohlenstoffwerten der zweiten Darstellung, für die zweite Formel:

$$Mo_2(C_6H_4O_2)_5 \cdot 1\,HCl.$$

In welcher Form der Chlorwasserstoff enthalten ist, ob ab-

sorbiert oder chemisch gebunden, läßt sich vorläufig nicht sagen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß auch andere Metalle, die in wässeriger Lösung komplexe Brenzcatechinate bilden, wie z. B. das Wismut und das dreiwertige Antimon, in wasserfreien Lösungsmitteln mit dem Brenzcatechin in ähnlicher Weise reagieren, indem sie neben den in wässerigen Lösungen bestehenden salzartigen Produkten direkt Phenolate bilden. So existieren z. B. beim dreiwertigen Antimon die Verbindungen $(C_6H_4O_2)Sb(OH)$ und $(C_6H_4O_2)SbCl$.

Die Molybdänbrenzcatechinverbindung ist in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, ebenso in kaltem Wasser, während heißes löst und nach kurzer Zeit Hydrolyse hervorruft.

h) Molybdänpentachlorid und Acetylaceton.

Versuche, ein chlorhaltiges Molybdänacetylacetonat zu erhalten, mißlangen. Man erhält zwar in Chloroform- sowie in Schwefelkohlenstofflösung ein chlorhaltiges kristallines Produkt, dem aus den gefundenen Analysenwerten ungefähr die Formel

$$Mo_2O_2Cl_3(CH_3COCHCOCH_3)_3$$

zukommt. Die Verbindung riecht stark nach Acetylaceton und löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln teils mehr, teils weniger mit verschiedenen Färbungen auf, die sich beim Erhitzen sofort verändern; so löst z. B. Alkohol mit blaugrüner Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung grün und dann gelb. Es tritt offenbar Oxydation des fünfwertigen Molybdäns ein. Bei der Einwirkung von Pentachlorid auf das Acetylaceton findet sicher Bildung einer ähnlichen Verbindung statt, die sich aber teilweise zu leicht oxydiert und sich teilweise hydrolytisch zersetzt, denn bei Wiederholung des Versuches erhält man Analysenwerte, die auf eine andere noch komplizierter zusammengesetzte Verbindung schließen lassen. Auch die zuerst angeführte Verbindung ist wahrscheinlich zu kompliziert gebaut; es ist aber nicht möglich, ein reineres Produkt zu erhalten. Aehnliche Verhältnisse liegen auch beim Niob vor, wie Untersuchungen von A. Rosenheim und E. Roehrich[51]) gezeigt haben. Auch sie erhielten keine wohl definierte Verbindung, sondern ein Produkt, das dasselbe Molekularverhältnis

[51]) A. Rosenheim u. E. Roehrich: Z. anorg. allg. Chem. 204, 342 (1932).

wie die vorliegende Verbindung aufwies, nämlich Niob: Acetylaceton = 1 : 1,5.

D. Ueber Formiate und Oxalate des fünfwertigen Molybdäns.

Zum Schluß dieser Arbeit wurden nun noch die schon in der Einleitung erwähnten zuerst von G. A. Barbieri[52]) dargestellten Formiate und Oxalate, deren Darstellungsmethoden teilweise etwas modifiziert wurden, untersucht. Die Zusammensetzung der Formiate und Oxalate entspricht nicht der des Klason'schen Salzes, enthält also nicht das dreiwertige Radikal $(MoO)^{III}$, sondern leitet sich wahrscheinlich von dem einwertigen Radikal $(MoO_2)^I$, Molybdyl genannt, ab. Einfache Salze sind natürlich weder bei der Ameisensäure noch bei der Oxalsäure infolge des schwach basischen Charakters des fünfwertigen Molybdäns bekannt.

a) Die Formiate.

Den von G. A. Barbieri erhaltenen Formiaten kommt die allgemeine Formel

$$Me^{I}_{3}[(MoO_2)_2(HCOO)_5]$$

zu. Er erhält sie, indem er das aus dem Klason'schen Salz durch festes Ammoniumcarbonat gefällte Molybdänpenthydroxyd in Ameisensäure unter Zusatz des entsprechenden Carbonates zur Neutralisation der überschüssigen Säure löst. Durch Eindampfen der Lösung bis zur Abscheidung von Kristallen und Abkühlen erhält er orangenrote bis rosenrote durchscheinende Kristalldrusen, die nach dem Absaugen an der Luft zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Auf diese Weise gewinnt er das Ammoniumsalz $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOONH_4)$, das Kaliumsalz $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOOK)$, ein Natriumhexamethylentetraminsalz $2(HCOOMoO_2) \cdot 2(HCOOH(CH_2)_6N_4) \cdot HCOONa$ und schließlich noch ein reines Hexamethylentetraminsalz $(HCOOMoO_2) \cdot (HCOO)H(CH_2)_6N_4) \cdot 3\,H_2O$.

Das Ammonium- und das Kaliumsalz wurde nun nach der Vorschrift von G. A. Barbieri dargestellt, die in bezug auf

[52]) G. A. Barbieri: Atti Accad. d. Lincei [5] 25, I, 775 (1916).

die Menge der zur Lösung des Molybdänpenthydroxyds notwendigen Ameisensäure bei einigen Versuchen etwas verändert wurde.

1. Das Ammoniumsalz.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes suspendiert man das aus 10 g Ammoniummolybdänoxychlorid durch festes Ammoniumcarbonat erhaltene Hydroxyd in 30 ccm Ameisensäure von der Dichte 1,2 (85%ig), versetzt dann mit 15 g Ammoniumcarbonat und erhitzt, bis alles Hydroxyd mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen ist. Nachdem die Verunreinigungen abgesaugt worden sind, dampft man etwas ein. Aus der Lösung kristallisieren einige Zeit nach dem Abkühlen erdbeerfarbene Kristalle in Nadeln aus, die teilweise zu Büscheln verwachsen sind. Sie werden abgesaugt, mit etwas Alkohol und Aether nachgewaschen und analysiert[53]). Aus den Werten berechnet sich folgende Formel:

$$2\,(HCOOMoO_2) \cdot 3\,(HCOONH_4) \cdot 0{,}5\,HCOOH \cdot 9\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
CO:	21,38%	20,84; 21,05%
Mo:	26,67%	25,76; 25,93%
N_2:	5,83%	5,95; 6,23%.

Diese Verbindung weicht also in ihrer chemischen Zusammensetzung etwas von der von G. A. Barbieri gefundenen ab; sie enthält nämlich noch 0,5 Mol freie Ameisensäure und 9 Mol Wasser. Dies erklärt sich aus der etwas abweichenden Darstellungsmethode; man benutzt zur leichteren Lösung des Hydroxydes die doppelte Menge Ameisensäure.

Verwendet man an Stelle von Ammoniumcarbonat konzentrierte Ammoniaklösung zur Neutralisation der überschüssigen Ameisensäure, so bekommt man nicht alles Hydroxyd in Lösung. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen und Stehenlassen dunkelrotbraun gefärbte Kristalle, deren Analysenwerte zu der Formel führen:

---

[53]) Die Ameisensäure bestimmt man durch volumetrische Messung des durch konzentrierte Schwefelsäure frei gemachten Kohlenmonoxydes. Das Molybdän und das Ammonium werden wie üblich bestimmt.

$2\,(HCOOMoO_2) \cdot 3\,(HCOONH_4) \cdot 0{,}5\,HCOONH_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
CO:	26,79%	26,82; 26,41%
Mo:	33,39%	33,70; 33,79%
N_2 :	8,52%	8,52; 8,58%.

Beide Verbindungen sind in Wasser äußerst leicht löslich; in den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen sind sie unlöslich.

2. Das Kaliumsalz.

In ganz analoger Weise stellt man nun das Kaliumsalz dieses Komplexes dar, und zwar wird der erste Versuch mit genau denselben Mengenverhältnissen ausgeführt wie G. A. Barbieri angibt. Das aus 10 g Ammoniummolybdänoxychlorid erhaltene Hydroxyd wird in 15 ccm Ameisensäure unter Zusatz von 27 g Kaliumcarbonat gelöst, und aus der eingeengten Lösung erhält man wiederum erdbeerfarbene Kristalle, denen die Formel zukommt[54]):

$2\,(HCOOMoO_2) \cdot 3\,(HCOOK) \cdot 0{,}5\,HCOOH \cdot 0{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
CO:	24,12%	23,90; 24,01%
Mo:	30,10%	29,96; 29,84%
K (Mittelwert):	18,34%	18,47%.

Diese Verbindung stimmt also, trotzdem genau die gleichen Versuchsbedingungen vorlagen, nicht ganz mit der von G. A. Barbieri gefundenen überein. Sie unterscheidet sich von dieser durch ihren Mehrehalt an 0,5 Mol Ameisensäure und 0,5 Mol Wasser.

Als man den Versuch in etwas abgeänderter Form wiederholte, indem man nämlich das Hydroxyd jetzt in der doppelten Menge Ameisensäure, also in 30 ccm, suspendierte, ergab sich eine gleichartig aussehende Verbindung, bei der das Verhältnis von Molybdän zu Kalium genau dasselbe wie oben ist, nur ist der Gehalt an freier Ameisensäure und an Wasser größer. Aus den Analysenwerten errechnet sich die Formel:

[54]) Das Kalium errechnet sich aus dem Molybdänwert und dem durch Verglühen erhaltenen Wert für $K_2O + MoO_3$.

$2\,(HCOOMoO_2) \cdot 3\,(HCOOK) \cdot 1\,HCOOH \cdot 3\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
CO:	23,07%	23,15; 23,67%
Mo:	27,61%	28,21; 28,12%
K (Mittelwert):	16,87%	17,03%.

In ihren Löslichkeiten verhalten sich diese beiden Verbindungen genau so wie die Ammoniumsalze.

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch versucht, ein Guanidiniumsalz in analoger Weise darzustellen. Dieses konnte aber nicht rein isoliert werden, da es löslicher ist als das Guanidiniumformiat, und man erhält stets ein Gemisch beider Salze.

b) Die Oxalate.

Komplexe Oxalate des fünfwertigen Molybdäns sind schon vor den Versuchen von G. A. Barbieri bekannt gewesen. So gelang es G. Bailhache[55]), Verbindungen von dem Typus $MoO_2(C_2O_4R)$, die er als Oxalomolybdite bezeichnet, zu isolieren. Er stellt sie aus dem Sulfat des fünfwertigen Molybdäns $Mo_2O_3(SO_4)_2$ dar, indem ein Mol von diesem in Wasser gelöst und mit zwei Mol Oxalsäure versetzt wird. In der Siedehitze fällt man die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barytlauge, und aus dem Filtrat lassen sich dann nach Zusatz von einem Mol Carbonat nach dem Eindampfen und Auskristallisieren rote Kristalle von dem angegebenen Typus abscheiden. Auf diese Weise erhält er ein Ammoniumsalz von der Formel $Mo_2O(OH)_6 \cdot (C_2O_4NH_4)_2 \cdot 2\,H_2O$, ein Kaliumsalz von der Formel $Mo_2O(OH)_6 \cdot (C_2O_4K)_2 \cdot 2\,H_2O$, und schließlich isoliert er durch doppelten Umsatz aus den Alkalisalzen mit Bariumchlorid ein rotes Bariumsalz von der Formel $Mo_2(OH)_8(C_2O_4)_2Ba \cdot H_2O$, dessen Wassergehalt wechselnd ist.

G. A. Barbieri hat nun komplexe Oxalate mit einem höheren Oxalatgehalt gewonnen. Seine Verbindungen enthalten das komplexe Anion:

$$[Mo_2O_2(OH)_4(C_2O_4)_3]^{IV}.$$

Auf ein Atom Molybdän kommen hier also 1,5 Oxalsäurereste, während die von G. Bailhache dargestellten Oxalate nur einen Oxalsäurerest auf ein Atom Molybdän enthalten.

[55]) G. Bailhache: Compt. rend. 135, 862 (1903); Bull. soc. chim. (3), 33, 439 (1905).

Die Darstellung der Oxalate nach G. A. Barbieri geschieht wie im folgenden kurz angegeben wird. Das aus dem Klason'schen Salz durch Fällung mit festem Ammoniumcarbonat erhaltene Hydroxyd löst sich in warmer Oxalsäurelösung leicht mit roter Farbe auf, die sich bei Zusatz eines großen Ueberschusses an Alkalioxalat tief rotbraun färbt. Nachdem man von nicht gelösten Verunreinigungen abgesaugt hat, wird auf dem Sandbade bei 110° zur Trockene eingedampft und das überschüssige Alkalioxalat durch kurze Behandlung des fein zerkleinerten Rückstandes mit eiskaltem Wasser herausgelöst. Das so erhaltene Produkt — G. A. Barbieri stellt das Ammonium- und das Kaliumsalz dar — wird bei 100° getrocknet und stellt ein Salz des oben erwähnten komplexen Anions dar.

1. Das Ammoniumsalz.

Es wurde nun zunächst versucht, das Ammoniumsalz nach dieser Methode darzustellen. Man erhält zum Schluß ein gelbbraunes kristallines Pulver, das nur auf Ton getrocknet wurde und dessen Analysenwerte[56]) nicht mit den von G. A. Barbieri angegebenen übereinstimmten. Vielmehr berechnet sich aus den Werten ein etwas anders zusammengesetztes Oxalat, bei dem auf ein Atom Molybdän zwei Oxalsäurereste kommen und dem die Formel zukommt:

$$(NH_4)_3\ [MoO_2(C_2O_4)_2].$$

	Berechnet:	Gefunden:
C_2O_4:	44,67%	44,80; 45,17%
Mo:	24,32%	23,81; 23,75%
N_2:	10,66%	11,43; 11,28%.

Allerdings stimmen die gefundenen Analysenwerte nicht sehr gut mit den berechneten überein, sodaß eine Garantie für die wirkliche Existenz dieser Verbindung nicht übernommen werden kann. Die Verbindung ist in kaltem Wasser etwas, in warmem dagegen sehr leicht löslich. In den organischen Lösungsmitteln ist sie vollkommen unlöslich.

Dagegen gelang es, durch fraktionierte Kristallisation der dunkelroten Lösung von zwei Mol Molybdänpenthydroxyd in einem Mol Oxalsäure und zwei Mol Ammoniumoxalat die

[56]) Die Oxalsäure wird durch Titration mit n/10 $KMnO_4$-Lösung bestimmt.

von G. A. Barbieri angegebene Verbindung mit einem etwas anderen Wassergehalt zu isolieren. Sie besteht aus gelbbraunen homogenen Kristallen und hat die Formel:

$$2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot (MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 4\ H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C_2O_4:	39,63%	38,49; 38,57%
Mo:	28,83%	29,09; 29,06%
N_2:	8,41%	8,81%.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser wenig, in warmem sehr leicht mit tief roter Farbe. Organische Lösungsmittel dagegen lösen nicht.

2. Das Kaliumsalz.

In ganz analoger Weise erhält man durch fraktionierte Kristallisation der Lösung von zwei Mol Molybdänpenthydroxyd in einem Mol Oxalsäure unter Zusatz von zwei Mol Kaliumoxalat das entsprechende Kaliumsalz. Es ist eine fein kristalline, gelbbraune Verbindung, die sich in ihrer Löslichkeit wie die vorher beschriebenen Salze verhält, und aus deren Analysenwerten sich die Formel berechnet:

$$2\ K_2C_2O_4 \cdot (MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 9\ H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C_2O_4:	31,49%	31,98; 32,07%
Mo:	22,90%	22,92; 22,78%
K(Mittelwert):	18,65%	18,25%.

Diese Formel unterscheidet sich von der von G. A. Barbieri aufgestellten nur durch den höheren Wassergehalt von 7 Mol. Dies erklärt sich leicht dadurch, daß er seine Oxalate imTrockenschrank bei 100° C getrocknet hat, während diese Verbindungen nur auf Ton lufttrocken gemacht worden sind.

E. Uebersicht über das Verhalten der Radikale $(MoO)^{III}$ und $(MoO_2)^{I}$ in Komplexverbindungen.

Versucht man, aus den scheinbar sehr komplizierten Formeln der vorstehend beschriebenen Verbindungen einen

Schluß auf die chemischen Eigenschaften des fünfwertigen Molybdäns in seinen Verbindungen zu ziehen, so ergibt sich das folgende.

Das fünfwertige Molybdän tritt, wie schon bekannt, allein weder anionisch noch kationisch auf, und sein Oxyd ist nicht imstande, ein anionisches Radikal zu bilden. Dagegen bildet es als Bestandteil der oben angeführten sauerstoffhaltigen Radikale in sehr mannigfaltiger Weise den Bestandteil komplexer Anionen, vor allem mit den verschiedensten organischen Radikalen. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Verbindungen ist in weitgehendem Maße von den hydrolytischen Vorgängen abhängig und differiert demgemäß, je nachdem die Verbindungen in den verschiedenen Lösungsmitteln, d. h. entweder in Wasser oder in Alkohol oder endlich in hydroxylfreien Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, entstehen.

In wässigerer Lösung bilden sich Komplexe mit solchen Radikalen, die besonders zur Komplexbildung neigen, wie dem Brenzcatechin. Es wurden hier zwei Verbindungsreihen der folgenden Zusammensetzung erhalten:

1. MeI_3 $[MoO(C_6H_4O_2)_3]$
2. MeI_2 $[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]$.

Dieselben entsprechen vollständig den schon bekannten Brenzcatechinaten des fünfwertigen Niobs und sind wie diese in bezug auf ihre Konstitution wesentlich komplizierter zusammengesetzt als die meisten stark komplexen Brenzcatechinate, die den einfachen Strukturformeln der Wernerschen Koordinationslehre im wesentlichen entsprechen.

Ebenso wie mit Brenzcatechin bildet das fünfwertige Molybdän in wässeriger Lösung komplexe Anionen mit Formiaten und Oxalaten. Diese schon von G. A. Barbieri beschriebenen Verbindungen wurden erneut dargestellt und untersucht, und es konnten dabei, kleine Abweichungen abgerechnet, die von ihm angegebenen komplizierten Formeln nicht nur bestätigt, sondern auch wiederholt reproduziert werden. Die Formiate entsprechen der allgemeinen Formel

$$MeI_3\ [(MoO_2)_2(HCOO)_5],$$

die Oxalate der Formel

$$MeI_4\ [(MoO_2)_2(C_2O_4)_3].$$

In alkoholischen Lösungen reagieren mit Molybdänpentachlorid Salicylsäure und ihre Derivate, die in wässerigen Lösungen infolge leichter Hydrolysierbarkeit Komplexe nicht bilden. Es wurde hierbei eine Reihe sehr komplizierter aber individuell sehr gut charakterisierter Verbindungen isoliert, von denen das Pyridiniumsalz z. B. der Formel $(C_5H_6N)_2 \cdot [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_4COO]$ entsprach. Andere ganz analog zusammengesetzte Verbindungen wurden mit Chinolin und durch Ersatz der Salicylsäure durch Kresotinsäure erhalten. Aehnlich reagiert endlich Oxalsäure in alkoholischer Lösung mit Molybdänpentachlorid, sodaß an der Existenz dieser eigenartigen Verbindungsgruppe nicht zu zweifeln ist.

In Schwefelkohlenstoff endlich reagiert Molybdänpentachlorid mit Phenolen und phenolartigen Körpern, wie Salicylsäuremethylester, unter Bildung sehr schön kristallisierter Produkte, die denen anderer Halogenide metalloidartiger Elemente im allgemeinen und speziell den Verbindungen des Niobpentachlorids in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Die Halogenatome des Molybdänpentachlorids werden mehr oder weniger durch die Phenolreste ersetzt.

Es ergibt sich also hieraus eine starke Reaktionsfähigkeit des fünfwertigen Molybdäns in bezug auf die Bildung komplexer Anionen und dabei eine weitgehende Analogie seines Verhaltens mit dem fünfwertigen Niob.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

In der Einleitung zur vorstehenden Arbeit wurde das bisher bekannte Verhalten des fünfwertigen Molybdäns an Hand der schon dargestellten Verbindungen charakterisiert, und es wurde darauf hingewiesen, daß zum Nachweis des evtl. amphoteren Charakters des Elementes sowie zur Feststellung, welchem anderen fünfwertigen Elemente es in seinen Eigenschaften entspräche, die Neudarstellung bzw. Neuuntersuchung einer Reihe seiner Verbindungen notwendig sei.

I. Als Ausgangsmaterialien für die folgenden Untersuchungen dienten Molybdänpentachlorid, dessen apparative Darstellungsmethode beschrieben wurde, und ferner das schon

bekannte Doppelchlorid $(NH_4)_2(MoOCl_5)$, das nach einer neuen Darstellungsmethode durch Reduktion von sauren Molybdatlösungen mit Ammoniumrhodanid gewonnen wurde. Endlich wurde das schon bekannte Anlagerungsprodukt $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ dargestellt und seine chemischen Umsetzungen untersucht.

II. Es wurde durch Umsetzungen von $(NH_4)_2(MoOCl_5)$ mit Brenzcatechin und Basen in wässerigen Lösungen eine Reihe komplexer Brenzcatechinate dargestellt, und zwar wurden die folgenden Verbindungen erstmalig erhalten und untersucht:

1. $(NH_4)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 2$ oder $3H_2O$
2. $KH_2\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 0{,}5\ C_6H_4(OH)_2 \cdot 4$ oder $5\ H_2O$
3. $Tl_2\,[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]$
4. $(CN_3H_6)_2\,[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2] \cdot 3\ H_2O$
5. $(CN_3H_6)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 5\ H_2O$
6. $(C_5H_6N)_2H\,[MoO(C_6H_4O_2)_3] \cdot 2\ H_2O$
7. $(C_5H_5N)H\,[Mo(OH)_3(C_6H_4O_2)_2]$.

Durch Einwirkung von Acetylaceton auf $(NH_4)_2(MoOCl_5)$ wurde erhalten:

$$Mo(OH)_3(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot 3\ H_2O.$$

III. Aus alkoholischen Lösungen wurden die folgenden komplexen Salicylate erhalten:

1. $(C_5H_6N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_4COO]$.
2. $(C_9H_8N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_4COO]$.

Denselben entsprechen die o-Kresotinate:

1. $(C_5H_6N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_3CH_3COO]$.
2. $(C_9H_8N)_2\ [Mo_2(OH)_5Cl_5OC_6H_3CH_3COO]$.

und endlich die komplexen Oxalate:

1. $(C_5H_6N)_2\ [Mo_2O_3Cl_4(C_2O_4)] \cdot 2\ H_2O$.
2. $(C_9H_8N)_2\ [Mo_2O_3Cl_4(C_2O_4)] \cdot 1\ H_2O$.

IV. In wasserfreiem Schwefelkohlenstoff reagiert $MoCl_5$ analog wie es H. Funk und K. Niederländer für $NbCl_5$ nachgewiesen haben mit Phenolen und phenolartigen Verbindun-

gen. Es wurden hier die folgenden, gut charakterisierten Stoffe isoliert:

1. $MoCl_2(OC_6H_5)_3$
2. $MoCl_2(OC_6H_4CH_3)_3$ (m)
3. $MoCl_2(OC_6H_4CH_3)_3$ (p)
4. $Mo(OH)Cl_3(SC_6H_5)$
5. $Mo(OH)Cl_2(OC_{10}H_7)_2$
6. $Mo(OH)_2Cl_2OC_6H_4COOCH_3$.

V. Eine Neuuntersuchung der von G. A. Barbieri schon beschriebenen komplexen Formiate und Oxalate des fünfwertigen Molybdäns führte zu einer Bestätigung der älteren Angaben. Es wurden hier die folgenden Verbindungen erhalten und analysiert:

Formiate:

1. $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOONH_4) \cdot 0{,}5HCOOH \cdot 9H_2O$
2. $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOONH_4) \cdot 0{,}5\ HCOONH_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$
3. $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOOK) \cdot 0{,}5\ HCOOH \cdot 0{,}5\ H_2O$
4. $2(HCOOMoO_2) \cdot 3(HCOOK) \cdot 1\ HCOOH \cdot 3\ H_2O$.

Oxalate:

1. $2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot (MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 4\ H_2O$
2. $2\ K_2C_2O_4 \cdot (MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 9\ H_2O$.

VI. In einer kurzen Uebersicht wurden die Eigenschaften des fünfwertigen Molybdäns aus den hier beschriebenen Verbindungen abgeleitet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium Berlin N. in der Zeit von April 1931 bis April 1932 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Arthur Rosenheim, danke ich herzlichst für die Anregung, die liebenswürdige Unterstützung und das stets bekundete Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Ich, Charlotte Anna Margarethe Nernst, wurde am 29. März 1906 zu Halle a. S. als Tochter des Prokuristen Georg Nernst und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Pflugbeil, geboren und im evangelischen Glauben getauft und erzogen. Ich besuchte die Oberrealschulabteilung der Westendschule in Charlottenburg, die ich Ostern 1923 mit der Reife für Unterprima verließ. Von Ostern 1923 bis zum Juli 1925 absolvierte ich in der Photographischen Lehranstalt des Lettevereins zu Berlin-Schöneberg den Kursus für Metallographie. Ab Juli 1925 hatte ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für Elektrochemie, Berlin-Dahlem, eine Stellung als Laborantin inne, die ich Ostern 1926 aufgab, um mich für die Reifeprüfung vorzubereiten, die ich Ostern 1927 als Extraner bestand. Vom Sommersemester 1927 bis zum Sommersemester 1932 war ich als ordentliche Studierende bei der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin eingeschrieben. Meine Verbandsexamen bestand ich im April 1929 und im April 1931.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: Belowsky, Bodenstein, Caspari, Dessoir, Feigl, Freundlich, Gehrke, Johnsen, Just, Köhler, Leuchs, Lockmann, Marckwald, Nernst, Ohle, H. Pringsheim, Pschorr, Rieffert, Riesenfeld, Rosenheim, Scharschmidt, Schlenk, Stumpf, Wehnelt.